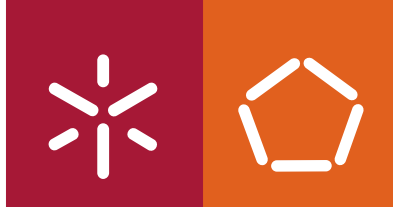




Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Patrícia Alexandra da Cunha Rebelo

## DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO POLIETILENO



**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Patrícia Alexandra da Cunha Rebelo

## **DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO POLIETILENO**

Tese de Mestrado em Processamento e  
Caracterização de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação da  
**Doutora Ana Vera Machado**  
e da  
**Doutora Isabel Correia Neves**

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## AGRADECIMENTOS

Porque a vida é uma longa jornada, na qual é impossível vencer sem o apoio, a compreensão, a esperança e o ombro amigo, quero agradecer:

À Doutora Ana Vera Machado por me ter aberto as portas do mundo do trabalho, pelo seu apoio, pelos conhecimentos transmitidos e a força para escrever cada capítulo desta tese.

À Doutora Isabel Neves pelo carinho, por todos os conhecimentos transmitidos, incentivo e ajuda prestada.

À Doutora Gabriela Botelho igualmente pelo carinho, conhecimentos transmitidos e ajuda necessária na realização deste trabalho.

À minha Mãe, minha estrela guia, por quem batalho para nunca desiludir e recompensar pelos tantos sacrifícios feitos. Mãezinha, és única, meu orgulho maior, minha companheira desta dura batalha, obrigada.

Ao meu Marido, amor da minha vida, por todos os sacrifícios feitos durante todos estes anos de vida comum, nem sempre fácil mas superados pelo amor e pela compreensão.

Aos meus Filhos, Eduardo e Inês, minha força de viver, minha alegria, por vós movia montanhas, sois o melhor que Deus me deu. O caminho foi duro mas vocês eram o horizonte.

A todos os meus amigos, principalmente à Carmo, Catarina, Filomena, Dina, Rui, Isabel, Ana Isabel, meus amparos nos bons e nos maus momentos...anjos sem asas que Deus colocou no meu caminho. Obrigada pela compreensão, pelas risadas, pela força que tantas vezes ameaçou deixar-me.

Aos meus mais recentes, mas grandes amigos, Reis, Zulmira, Vitor e Álvaro Quintela, que, sem saber tanta força me deram.

Aos meus colegas também pela compreensão, todo o apoio prestado e pelos bons momentos proporcionados. Um obrigado sincero com muito carinho.

Ao meu avô, in memoriam. Avozinho, foste o avô, o pai e o amigo. Deixaste um grande vazio em mim quando partiste. O teu amor permanece, e, apesar de não te ver, sinto-te perto.

Ao meu padrinho e ao meu tio. A saudade é um fogo que me consome a cada dia desde que partiram. Nunca vos esquecerei.



## RESUMO

O trabalho realizado teve como objectivo estudar o efeito da adição de catalisadores porosos do tipo microporoso, zeólitos Y na degradação catalítica do polietileno de alta densidade (HDPE).

Foram realizados estudos de termogravimetria através de adição de zeólito Y em diferentes percentagens, na sua forma básica (NaY) e na forma ácida (HY), ao polímero. Optimizou-se a quantidade de zeólito Y adicionada ao polímero de forma a obter uma diminuição acentuada da temperatura na degradação do HDPE. O zeólito HY, devido à maior acidez, apresentou maior actividade catalítica na degradação do polímero.

Estudou-se o efeito da variação da acidez no zeólito Y através de tratamentos por permuta iónica. O zeólito HY foi permutado com o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) afim de diminuir os centros ácidos,  $\text{H}(\text{Na})\text{Y}$ , e o NaY com o nitrato de amónia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), por forma a aumentar os centros ácidos protónicos,  $\text{Na}(\text{H})\text{Y}$ . A adição de sódio ao HY aumentou a temperatura *onset*, e a adição de protões ao NaY diminuiu esta temperatura.

Posteriormente, foi também estudado o efeito da variação do teor em alumínio do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno. Os estudos foram efectuados com amostras comerciais de zeólitos Y, um zeólito Y ultra-estável (USY) e três zeólitos Y desaluminados (HY(4), HY(12) e HY(20)).

Estes estudos foram realizados através da técnica de análise termogravimétrica (TGA). Os ensaios dinâmicos foram efectuados, entre as temperaturas de 30 a 550 °C a quatro velocidades de aquecimento diferentes (5, 10, 15 e 20 °C/min), de forma a determinar a Energia de Activação do processo de degradação catalítica pelo método de Flynn-Wall-*Ozawa*.

Os ensaios isotérmicos foram realizados a 200 °C durante 8 h com a finalidade de determinar a actividade residual dos catalisadores e verificar, qual dos catalisadores se desactiva mais rapidamente na presença das diferentes misturas polímero/zeólito.

Os resultados obtidos mostraram que a adição de zeólito Y promove a degradação do HDPE. Além disso, verificou-se que os zeólitos com mais centros ácidos (HY) ou com menor teor de alumínio, (HY (20)), devido ao isolamento dos centros ácidos de Brønsted residuais, são os mais eficientes na degradação do polímero.



## ABSTRACT

The work here presented aimed to study the effect of the addition of microporous catalysts, the zeolite Y, on high density polyethylene (HDPE) catalytic degradation.

Thermogravimetric studies were performed using different amounts of the zeolite Y in its basic form (NaY) and acid form (HY). The amount of the zeolite Y added to the polymer was optimized in order to obtain a higher decrease in HDPE degradation temperature. The zeolite HY, due to its strongest acidity show higher catalytic activity on polymer degradation.

Experiments were carried out to promote the ion exchange in the zeolite Y. Two Y zeolites with similar Si/Al atomic ratios were subjected to an ion exchange treatment using  $\text{NaNO}_3$  for H-form (HY) and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  for Na-form (NaY). Sodium addition to HY increase *onset* temperature and protons addition to NaY decrease this temperature.

Studies were also performed to verify the effect of the zeolites dealumination in the acidity and therefore on polymer degradation. For this, commercial the zeolites Y with different Si/Al ratios were used: the ultrastable (USY), and three dealuminated zeolites Y: HY (4) , HY (12) and HY (20) .

TGA dynamic tests were carried in a temperature range of 30 to 550° C at four different heating rates (5, 10, 15 and 20 ° C / min) in order to determine the activation energy of the process of catalytic degradation using the *Flynn-Wall-Ozawa* method.

Isothermal experiments were performed at 200° C for 8h to determine the residual activity of the catalysts and to find out which of them becomes inactive faster in the presence of different mixtures.

The results obtained showed that the addition of the zeolites Y enhances HDPE degradation. Moreover, zeolites with strongest acidity (HY) or less aluminium content (HY (20) - due to the isolation of the residual Brønsted acid sites, which promote their strong acidity, are more efficient on polymer degradation.





# ÍNDICE

## *Página*

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de tabelas	xi
Índice de figuras	xii
Abreviaturas utilizadas	xiii
<b>Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica</b>	2
1. “A reciclagem dos plásticos”	2
1.1- Degradação térmica de polímeros	4
1.1.1. Mecanismos da Degradação Térmica (Pirólise)	4
1.1.2- Mecanismos da Degradação Catalítica	6
1.2- Os Zeólitos	7
1.2.1- Propriedades dos Zeólitos	10
1.2.2- Acidez, como propriedade catalítica	12
1.3- Os Zeólitos como catalisadores	15
1.3.1-Tipos de zeólitos	15
1.4- Zeólito Y	18
1.5- Polímeros	19
1.5.1. Classificação dos Polímeros	19
1.5.2- Polietileno de alta densidade (HDPE)	20
<b>Capítulo 2 – Técnicas de Análise</b>	24
2.1- Técnicas de caracterização	26
2.1.1 – Termogravimetria (TGA)	26
2.1.2 - Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	28
2.1.3 - Difracção de raios-X (RX)	30
2.1.3.1 – Difracção de raios X – método dos pós	32
2.1.4 - Espectroscopia de emissão com plasma (ICP-AES)	33
<b>Capítulo 3 – Execução Experimental</b>	35
3.1- Reagentes	37

3.2- Polímero	37
3.3- Catalisadores	37
3.4- Procedimento experimental geral para os diferentes estudos realizados com as amostras polímero/catalizador	39
3.4.1- Preparação das misturas polímero/catalizador	39
3.4.2- Condições operatórias dos ensaios térmicos	40
3.4.3- Condições operatórias do estudo da variação da acidez por permuta iónica no catalisador	41
3.4.4- Condições operatórias do estudo da variação do teor em alumínio no catalisador	41
3.5- Instrumentação e condições experimentais	42
3.5.1- Caracterização morfológica, térmica e superficial	42
3.6- Determinação das energias de activação	43
3.6.1- Métodos Cinéticos	43
3.6.1.1- Métodos baseados na velocidade de aquecimento, $\beta$	45
3.6.1.2.- Métodos baseados no grau de conversão, $\alpha$	47
<b>Capítulo 4 – Efeito da variação de massa do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno</b>	49
4.1- Efeito da variação de massa do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno	51
4.2- Determinação da energia de activação	53
4.2.1- HDPE sem zeólito	54
4.2.2- HDPE + 5% de zeólito	55
4.2.3- HDPE + 7% de zeólito	55
4.2.4- HDPE + 10% de zeólito	56
<b>Capítulo 5 – Efeito da acidez do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno</b>	59
5.1 – Parâmetro de malha, cristalinidade e acidez	61
5.2-Efeito da acidez na degradação	65
5.3- Actividade residual dos zeólitos	67
5.4- Influência da acidez na temperatura de fusão e cristalinidade	69
<b>Capítulo 6 – Efeito da variação do teor em alumínio no zeólito Y na degradação catalítica do polietileno</b>	71
6.1- Morfologia e composição química dos zeólitos	73

6.2- Estudo da estabilidade térmica das misturas polímero/zeólito	75
<b>Capítulo 7 – Conclusões finais</b>	83
<b>Bibliografia</b>	87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Temperatura de decomposição térmica de alguns polímeros	6
Tabela 2 – Tipos de zeólitos em função da dimensão dos poros.	16
Tabela 3 – Características dos vários tipos de zeólitos.	17
Tabela 4 – Características do polímero comercial.	37
Tabela 5 – Características dos zeólitos FAU utilizados para o estudo da variação da massa de catalisador.	38
Tabela 6 – Características dos zeólitos FAU utilizados para o estudo da variação da acidez e do teor em alumínio do catalisador.	38
Tabela 7 – Percentagens em massa de polímero e catalisador utilizadas na preparação das amostras para os ensaios térmicos.	39
Tabela 8 – Composição das amostras em pó.	52
Tabela 9 – Equações das rectas e coeficientes de correlação com respectivos valores de conversão para as amostras estudadas.	57
Tabela 10 – Média dos valores de energia de activação do processo de degradação do HDPE com catalisadores HY.	58
Tabela 11 – Fórmulas das células unitárias de cada zeólito.	63
Tabela 12 – Análise química e estrutural dos zeólitos.	64
Tabela 13 – Número de protões por célula unitária e temperaturas onset para as misturas polímero/zeólito.	66
Tabela 14 – Actividade inicial $a_0$ aos 5 min, após início da degradação	68
Tabela 15 – Resultados de DSC para as amostras de polímero/zeólito.	70
Tabela 16 – Características dos zeólitos.	74
Tabela 17 – Fórmula da célula unitária dos zeólitos, determinada por difracção de raios-X (DRX) e por análise química (ICP-AES).	75
Tabela 18 – Temperaturas onset para as diversas amostras.	76

Tabela 19 – Equações das rectas e coeficientes de correlação com respectivos valores de conversão para as amostras estudadas.	78
Tabela 20 – Valores médios da energia de activação.	80
Tabela 21 – Valores de entalpia de fusão e cristalinidade das amostras.	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do zeólito faujasite (Y) baseada em tetraedros de $\text{TO}_4$	8
Figura 2 – Princípio básico de um peneiro molecular	11
Figura 3 – Centros ácidos dos zeólitos.	12
Figura 4 – Locais susceptíveis de troca iónica da estrutura faujasite	14
Figura 5 – Estrutura do zeólito Y.	19
Figura 7 – Sistema de termogravimetria	27
Figura 8 – Equipamento de análise termogravimétrica utilizado neste trabalho	28
Figura 9 – Diagrama representativo de um Calorímetro diferencial de varrimento.	29
Figura 10 – Termograma obtido por DSC para um polímero orgânico típico.	29
Figura 11 – Difracção de raios X incidentes numa partícula cristalina.	31
Figura 12 – Representação de um espectrómetro ICP-AES	34
Figura 13 – Termogramas do HDPE e HDPE com os zeólitos NaY e HY.	51
Figura 14 – Termogramas do HDPE e HDPE com diferentes percentagens do zeólito HY.	53
Figura 15 – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão diferentes, para a amostra de HDPE sem zeólito (amostra 1).	54
Figura 16 – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão, para a amostra de HDPE com 5% HY (amostra 2).	55
Figura 17 – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão, para a amostra de HDPE com 7% HY (amostra 3).	55
Figura 18 – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão, para a amostra de HDPE com 10% HY (amostra 4).	56
Figura 19 – Difractograma do NaY que ilustra a posição dos índices de Miller e do	62

padrão interno utilizado, o quartzo.

Figura 20 – Curvas de perda de massa, TGA dos ensaios dinâmicos. 65

Figura 21 – Curvas de perda de massa em função do tempo de degradação para o ensaio isotérmico obtido para as amostras. 67

Figura 22 – Evolução da actividade residual ( $A_R$ ) das amostras em função do tempo de degr: (■)PE +HY,(×)PE +H(Na)Y,(◆)PE +NaY e (-)PE +Na(H)Y. 68

Figura 23 – Curvas de DSC das amostras fundidas. 69

Figura 24 – Curvas de perda de massa de TGA do ensaio dinâmico a  $5\text{ K min}^{-1}$  para as amostras: (▲) PE, (■) PE + USY, (-) PE + HY(4), (◆) PE + HY(12) e (×) PE + HY(20). 76

Figura 25 – Energia de activação versus fracção de massa residual para a degradação do polímero com os catalisadores zeolíticos: (▲) PE, (■) PE + USY, (-) PE + HY(4), (◆) PE + HY(12) e (×) PE + HY(20). 79

Figura 26 – Curvas de perda de massa em função do tempo de degradação para o ensaio isotérmico obtido para as amostras. 81

Figura 27 – Curvas de DSC das amostras fundidas. 81

## ABREVIATURAS UTILIZADAS

FAU – código de 3 letras da *International Zeolite Association* para a estrutura cristalina do tipo faujasite.

XRD – Difracção de Raios-X

ICP – AES – Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma de Indução Acoplada

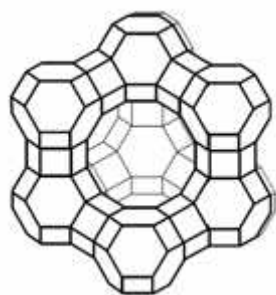
SEM – Microscopia de Varrimento Electrónico

TGA – Análise TermoGravimétrica

DTG – Análise TermoGravimétrica Diferencial

DSC – Differential scanning calorimetry





# CAPÍTULO 1

---

***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***





## **1. “A reciclagem dos plásticos”**

Nos dias de hoje, os resíduos de plástico são um dos maiores problemas ambientais. Em 2000, o consumo de plástico foi de 45 Mt na Europa e tem aumentado 4-8% anualmente. Por outro lado, a quantidade de plástico desperdiçada foi cerca de 30 Mt no mesmo ano. <sup>[1,2]</sup>

A reciclagem de plásticos é hoje em dia aceite como uma alternativa sustentável para minimizar o impacto ambiental negativo destes materiais quando, após utilização, se transformam em resíduos. <sup>[3,4]</sup> Entre os vários tipos de reciclagem de resíduos de polímeros, o que apresenta o maior potencial de aplicação é a reciclagem terciária (química) por degradação térmica ou catalítica dos resíduos. A degradação catalítica apresenta vantagens sobre a térmica, uma vez que ocorre a temperaturas mais baixas e os hidrocarbonetos formados apresentam composições próximas da gasolina, podendo resolver parcialmente o problema da diminuição de recursos naturais. <sup>[5,6]</sup>

O principal objectivo do trabalho foi estudar a utilização de zeólitos na degradação catalítica do polietileno de alta densidade.

Os zeólitos pertencem ao grupo dos aluminossilicatos de elevada porosidade e possuem características físico-químicas e estruturais que os tornam materiais com aplicações industriais, das quais se salientam as utilizações como catalisadores, permutadores iónicos e adsorventes. <sup>[7]</sup>

Neste capítulo faz-se uma breve descrição da degradação térmica e catalítica de polímeros, seguida da composição e estrutura dos zeólitos, com ênfase para a estrutura faujasite, utilizada neste trabalho, descrição dos tratamentos efectuados para melhorar a sua performance catalítica na degradação polimérica e finalmente a descrição dos polímeros.

### **1.1- Degradação térmica de polímeros**

A degradação de polímeros é um fenómeno conhecido há muito tempo, sendo um processo que depende das condições ambientais a que o material se encontra sujeito,

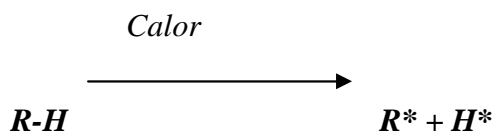
do tipo de processamento, da sua estrutura e composição, tendo cada um destes factores um papel muito importante a desempenhar, no controlo da concepção e na qualidade do polímero. A degradação pode não significar desqualificação, mas sim uma transformação adquirindo nova qualificação. Esta pode ser encarada como uma acumulação lenta e irreversível de um conjunto de alterações da sua estrutura molecular, responsáveis pela modificação de propriedades físicas e químicas do material. <sup>[9]</sup>

Neste trabalho experimental efectuaram-se ensaios de degradação térmica (degradação que ocorre durante o processamento do polímero a temperaturas elevadas ou mesmo durante o seu tempo de vida útil) e catalítica (degradação que ocorreu nas mesmas condições da térmica mas com a presença de um catalisador) de polímeros. Tendo em conta que os ensaios térmicos foram realizados na ausência de oxigénio a temperaturas elevadas, o processo de degradação pode ser considerado como pirólise.

#### **1.1.1. Mecanismos da Degradação Térmica (Pirólise)**

O modelo convencional de degradação térmica é um processo radicalar que envolve os passos de iniciação, propagação e terminação.

A iniciação da degradação térmica envolve a quebra de uma ligação com um átomo de hidrogénio da cadeia polimérica devido ao fornecimento de energia resultante da exposição ao calor. Assim, formam-se radicais livres ( $R^*$ ) altamente reactivos e instáveis no polímero e um átomo de hidrogénio com um electrão desemparelhado ( $H^*$ ).

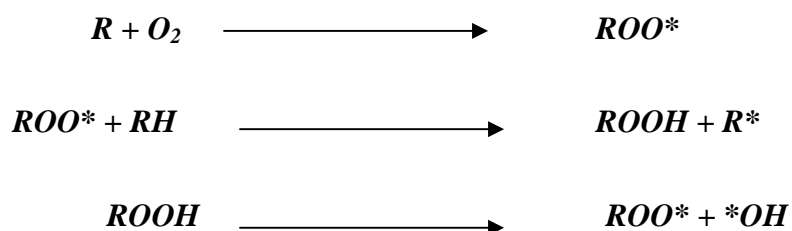


A propagação da degradação térmica pode envolver uma variedade de reacções e uma delas é quando o radical livre ( $R^*$ ) reage com a molécula de oxigénio ( $O_2$ ) para formar um radical peróxido ( $RCOO^*$ ) o qual pode remover um átomo de hidrogénio de

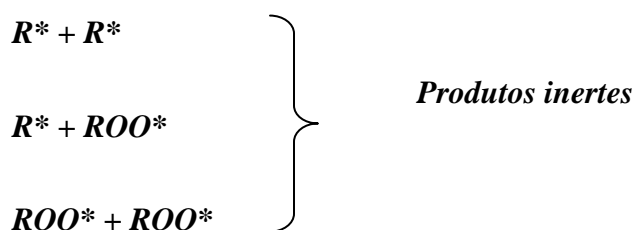
---

outras cadeias poliméricas para formar hidroperóxidos ( $\text{RCOOH}$ ) e originar um radical livre ( $\text{R}^*$ ).

O hidroperóxido pode então dividir-se em dois novos radicais livres ( $\text{RO}^*$ ) e ( $^*\text{OH}$ ), os quais poderão continuar a propagar a reacção formando outras moléculas poliméricas. O processo pode contudo, ser mais ou menos rápido consoante a facilidade em remover o hidrogénio da cadeia polimérica.



A terminação do processo de degradação térmica ocorre através da combinação de radicais livres, originando produtos inertes. Isto pode ocorrer naturalmente, apenas devido à combinação de radicais livres ou com o auxílio de estabilizadores no polímero.



O mecanismo de decomposição do polietileno é essencialmente de transferência de hidrogénio nos radicais obtidos, com obtenção de hidrocarbonetos não ramificados. A Temperatura de decomposição térmica depende da energia das ligações químicas:

Energia das ligações químicas depende de factores como:

- Presença e tipo de heteroátomos na cadeia principal;

- Número de ramificações;
- Carbonos terciários;
- Defeitos na cadeia principal;

A tabela 1 apresenta a temperatura de decomposição de alguns polímeros:

Fórmula	Temperatura de decomposição
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{-CH-O-)-}_n$	275°C
$\text{-(CH}_2\text{-O-)-}_n$	325°C
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{-CH-)-}_n$	360°C
$\text{CH}_3\text{-(CH-)-}_n$	390°C

**Tabela 1** – Temperatura de decomposição térmica de alguns polímeros. <sup>[6]</sup>

### 1.1.2- Mecanismos da Degradação Catalítica

Hoje em dia é aceite que o *cracking* catalítico de hidrocarbonetos ocorre através da formação de carbocatiões como intermediários reaccionais, que reagem ao estar em contacto com catalisadores possuindo acidez de Brönsted (centros dadores de protões) ou de Lewis (centros dadores de electrões). <sup>[7]</sup> As reacções de *cracking* são endotérmicas e, portanto, termodinamicamente favorecidas a temperaturas elevadas. A transferência de hidrogénio desempenha um papel essencial na distribuição dos

produtos de *cracking*. <sup>[10]</sup> A primeira etapa do cracking de hidrocarbonetos puros é a formação de carbocatiões.

Dois mecanismos reaccionais foram estabelecidos como possíveis para esta reacção:

a) Mecanismo via formação de ião carbénio (contêm um átomo de carbono tri-coordenado e carregado positivamente)

b) Mecanismo via formação de iões carbónio (contêm um átomo de carbono penta-coordenado, carregado positivamente)

Os iões carbénio são formados por protonação de ligações insaturadas (olefínas ou aromáticos) em sítios ácidos de Brönsted ou por abstracção de um hidreto em sítios ácidos de Lewis. A estabilidade dos iões carbénio depende muito da natureza primária, secundária ou terciária (III> II> I).

Os iões carbénio podem reagir, de seguida, através de uma série de passos reaccionais que podem ocorrer simultaneamente:

a) Perda de um protão gerando uma nova olefina;

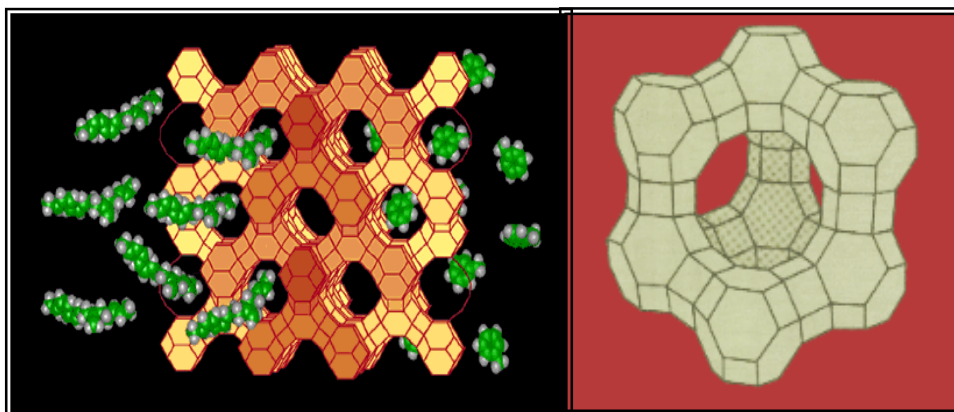
b) Transferência de hidreto intermolecular de um ião carbénio para uma parafina (reacção de propagação);

c) Quebra de uma ligação C-C, do ião carbénio, em posição  $\beta$  (reacções mais importantes no *cracking* catalítico);

## 1.2- Os Zeólitos

O termo zeólitos abrange sólidos aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si através de um átomo de oxigénio comum para formar unidades básicas de construção (u.b.c.), como esquematizado na Figura 1 e cuja fórmula é:  $x\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Si}_2\text{O} \cdot \text{W}\text{H}_2\text{O}$ , onde M é um

catião pertencente ao grupo IA ou IIA ou um catião inorgânico,  $n$  é o catião de valência e W representa a água contida nos espaços vazios do zeólito. <sup>[11]</sup>



**Figura 1** – Estrutura do zeólito faujasite (Y) baseada em tetraedros de  $\text{TO}_4$

O primeiro zeólito mineral (stilbita) foi descoberto na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756), no entanto apenas em 1926 as características de adsorção dos zeólitos foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo “peneiro molecular”. No final da década de 40, surgiram os primeiros zeólitos sintéticos, primeiro a mordenita e depois a produção comercial dos zeólitos A ou LTA (“Linde Type A”, referente à “Linde Division” da organização “Union Carbide”), X (“Linde Type X”) e Y (“Linde Type Y”). A grande explosão ocorreu nas décadas de 80 e 90, com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosílica. Em estudos recentes, utilizaram-se os zeólitos para limpar os processos de produção, adequando o produto às exigências ecológicas, evitando-se assim um aumento significativo dos custos. Por exemplo, o desenvolvimento de zeólitos que limitem a percentagem de enxofre em 0,05% do diesel combustível; que funcionem como catalisadores alternativos à degradação térmica usada na reciclagem de derivados do petróleo, principalmente plásticos, como polietileno ou ainda, para conversão de hidrocarbonetos presentes no gás natural (metano, etano, propano, etc) e em compostos aromáticos.<sup>[12]</sup>

Mesmo existindo vários zeólitos naturais, a indústria direcciona os seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. A isto pode-se atribuir três razões principais:

- Os zeólitos naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis;
- A composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e mesmo, no mesmo veio não há como se obter zeólitos de mesma composição
- A indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver novos zeólitos sintéticos para obtenção de catalisadores que sejam otimizados e específicos aos seus interesses.

Podem ser obtidos zeólitos estruturalmente diferentes, com propriedades características, ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, tais como, temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contra-íons catiônicos. O tipo de catião presente, por exemplo, pode influenciar a estrutura a ser formada. Assim, cátions sódio facilitam a formação de estruturas com duplos anéis de seis membros, enquanto grandes cátions orgânicos podem levar a um aumento do volume dos canais.

Em 1962, as novas estruturas zeolíticas, as faujasites sintéticas (X e Y) foram introduzidas, em escala industrial, como catalisadores para o craqueamento do óleo cru. Além dos zeólitos serem várias vezes mais activos cataliticamente do que os processos em que se usavam sílica/alumina amorfas, estes proporcionavam a obtenção de gasolina em larga escala e de boa qualidade.

Durante 10 anos (1965-1975) as indústrias Mobil e Union Carbide obtiveram uma vasta variedade de zeólitos da família dos ZSM (“**Z**eolite **S**ocony **M**obil”). A partir de então, novos processos petroquímicos, baseados em catálise por selectividade de forma (“shape-selective”), como isomerização do xileno, síntese de aminas, alquilação do tolueno para p-xileno, síntese de etilbenzeno, etc, estiveram sempre presentes.<sup>[12]</sup>

A síntese de zeólitos com poros de diâmetros maiores para utilização na obtenção de moléculas mais volumosas, típicas de produtos farmacêuticos e da química



fina, tem sido um dos principais desafios enfrentados por investigadores na última década.

Face à importância da obtenção de zeólitos específicos, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais, razão Si/Al, tamanho do poro e, densidade da rede (número de átomos por cela unitária). O tamanho do poro é a abertura bidimensional do zeólito e é determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em sequência. As interações tridimensionais complexas levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo o zeólito. Além das características obtidas directamente da forma como são construídas as redes zeolíticas, existem várias técnicas de modificação quanto à actividade catalítica e de adsorção que ocorrem pós-síntese. A flexibilidade na geração de zeólitos segundo a aplicação de interesse, promovendo-se o controle selectivo da passagem de certas moléculas de acordo com suas formas, polaridades, etc, origina um vasto campo de interesse comercial na aplicação destes “peneiros moleculares”. Através da aplicação de iões quaternários de amónio e catiões alcalinos durante a síntese, criam-se novas estruturas e diferentes composições químicas com alta razão silício/alumínio.

Os catiões são móveis e frequentemente envolvidos em trocas iónicas. As moléculas de água, presentes em lacunas da estrutura cristalina, são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas na estrutura básica, mesmo considerando que tais espaços podem representar 50% do volume dos cristais.

[12]

### **1.2.1- Propriedades dos Zeólitos**

A eficiência das zeólitos em catálise deve-se a algumas características peculiares desses materiais. Os zeólitos possuem:

- (i) elevada área superficial e capacidade de adsorção;

(ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicos a altamente hidrofílicos;

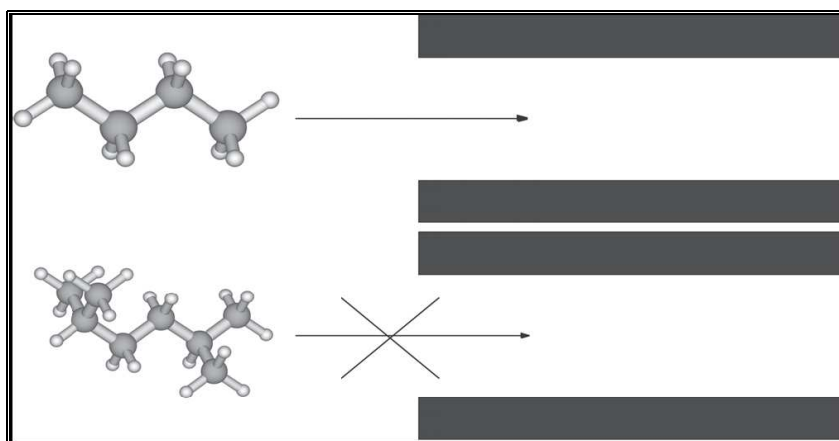
(iii) uma estrutura que permite a criação de sítios activos, tais como centros ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;

(iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;

(v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de selectividade de forma, *i.e.*, selectividade de reagente, de produto e de estado de transição.

As propriedades destes materiais também podem variar conforme a aplicação desejada, ou seja, é possível controlar o tamanho dos poros, a força e a concentração dos centros ácidos, durante a sua síntese.

Os zeólitos diferenciam-se de outros sólidos porosos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores que a dimensão dos seus poros (selectividade de forma), sendo esta, a propriedade que originou o termo peneiro molecular, permitindo dessa forma a adsorção selectiva de moléculas e iões iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros <sup>[10]</sup>, como é apresentado na Figura 2.



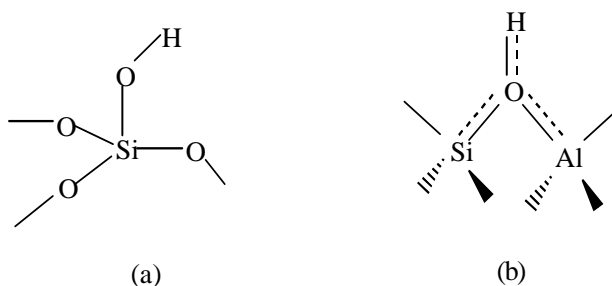
**Figura 2** – Princípio básico de um peneiro molecular

A selectividade de forma é uma propriedade essencial dos zeólitos que depende da dimensão das cristalites e do facto de a maior parte dos seus centros activos estarem localizados nas cavidades, nas intersecções dos canais ou nos canais do sistema poroso dos zeólitos, cujas dimensões são próximas das dimensões da molécula. A forma dos poros do zeólito determina a velocidade, a estabilidade e a selectividade das reacções. [10,12]

### 1.2.2- Acidez, como propriedade catalítica

A acidez e a restrição espacial dos zeólitos são responsáveis pelas suas propriedades catalíticas.

A estrutura tridimensional dos zeólitos produz sólidos com uma elevada área superficial e um volume de poros, o que os torna capazes de adsorver elevadas quantidades de hidrocarbonetos. Os centros mais importantes dos zeólitos são os ácidos de Brönsted, os quais consistem num hidrogénio ligado a um átomo de oxigénio, que por sua vez se encontram ligados a tetraedros de catiões  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  coordenados [O-Al-OH-Si-O]. Estes centros são responsáveis pela forte acidez dos zeólitos e pelo seu comportamento catalítico. Por outro lado, os grupos silanol [O-Si-OH-O] presentes nos zeólitos são centros ácidos de Lewis, com fraca acidez (Figura 3). [11,12]



**Figura 3** – Centros ácidos dos zeólitos (a) ácidos de Lewis, (b) ácidos de bronsted.

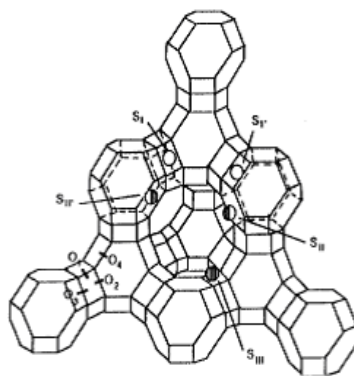
Um parâmetro de que depende a actividade dos zeólitos ácidos é a acessibilidade dos seus centros prótonicos. Em virtude do tamanho das cristalites do zeólito, a grande maioria dos centros activos prótonicos está localizada nos microporos, a acessibilidade dos centros depende da sua localização e do tamanho das moléculas de reagente.

A correlação entre a actividade e o número de centros protónicos não é, no entanto, linear, depende da força e da densidade dos centros protónicos (quanto maior for a razão Si/Al da estrutura, mais baixa será a densidade dos centros ácidos e maior será a força ácida). A acidez protónica dos zeólitos deve-se essencialmente aos grupos OH (hidroxilo). A acidez da zeólito encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Alguns tipos de zeólitos possuem acidez 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado. A força ácida é mais elevada para zeólitos do que para aluminossilicatos amorfos. <sup>[10]</sup>

Existe também uma relação entre a força ácida e o ângulo de ligação, quanto maior o ângulo mais fortes são os centros ácidos. Em geral quanto mais forte é um centro protónico mais elevada é a sua actividade, logo maior a propensão para se desactivarem, normalmente por deposição do *coque* (espécies carbonadas retidas nos poros ou adsorvidas nos centros activos, que são responsáveis pela desactivação dos catalisadores).

A presença de alumínio cria densidades de carga negativa sobre o oxigénio ligado. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por catiões trocáveis, é possível introduzir espécies catiónicas de metais redox por um simples processo de troca iónica. A troca iónica pode ser completa ou parcial. Os zeólitos adsorvem preferencialmente determinados catiões de acordo com o tamanho do poro e com o carácter hidrofílico específico.

Na figura 4, apresenta-se a título de exemplo os locais na estrutura faujasite onde pode ocorrer a troca iónica.



**Figura 4** – Locais susceptíveis de troca iônica da estrutura faujasite.

Quanto maior o número de alumínio, maior a capacidade de troca iônica para o zeólito. Basicamente, para ocorrer a troca iônica usa-se uma solução aquosa contendo um sal do catião de interesse, facilitando o processo com aumento da temperatura e agitação.

Caso o volume da esfera de coordenação dos cátions hidratados a serem introduzidos impeça a entrada no sistema poroso, é possível recorrer à troca iônica em estado sólido como alternativa. Nesse caso, a trituração do sal do metal de transição com o zeólito desidratado com a ajuda de um almofariz, seguida de um tratamento térmico, é suficiente para que a troca iônica aconteça.

A propriedade de adsorção varia num amplo espectro desde altamente hidrofóbicos a altamente hidrofílicos, este balanço hidrofílico/hidrofóbico é condicionado pela razão Si/Al, sendo os zeólitos mais hidrofóbicos os mais ricos em silício. <sup>[11]</sup> Esta é uma propriedade particularmente importante para se perceber as propriedades catalíticas dos zeólitos.

A proporção de alumínio é também uma propriedade extremamente importante, afectando a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos ácidos de Brönsted, assim como a estabilidade térmica, a hidrofilicidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da célula unitária.

Os zeólitos Y com elevado conteúdo de sílica são geralmente preparados por desaluminação das amostras de zeólito amónio. Nestes zeólitos a actividade catalítica depende da diminuição do conteúdo de alumínio e do aumento da acidez dos ácidos de Bronsted residuais. É sabido que a força ácida de um dado sítio, aumentará com a diminuição do número de espécies de alumínio nas posições próximas da vizinhança do alumínio que suporta os sítios ácidos. Um tetraedro de alumínio completamente isolado, não terá nenhuma espécie próxima da vizinhança e suportará a forte estrutura ácida dos ácidos de Brönsted.

### **1.3- Os Zeólitos como catalisadores**

A degradação catalítica apresenta vantagens sobre a térmica, uma vez que ocorre a temperaturas mais baixas e os hidrocarbonetos formados apresentam composições próximas da gasolina. Este processo pode ser melhorado pelo uso de zeólitos devido às suas características extremamente ácidas, as quais diminuem a temperatura de reacção.

Os zeólitos começaram a ser utilizados como adsorventes e peneiros moleculares em processos industriais de separação e purificação de gases, tendo actualmente inúmeras aplicações, sendo relevantes os processos de remoção de vapor de água e gás sulfídrico do gás natural e gás do petróleo liquefeito (LPG). São também inúmeras as aplicações em agricultura, nutrientes para animais, detergentes e tratamento de águas. Contudo, a aplicação mais importante destes materiais porosos é na catálise heterogénea e processos catalíticos de refinação do petróleo e petroquímica.

Devido às suas excepcionais propriedades de actividade, estabilidade, e selectividade de forma têm vindo a desempenhar um papel cada vez mais importante

O êxito dos zeólitos na Química Fina e Ambiental deve-se ao facto de as propriedades deste tipo de catalisador não serem apenas determinadas pelas características dos centros activos, como acontece com todos os catalisadores, mas também pelo tamanho e forma dos poros. A grande adaptabilidade dos centros activos dos zeólitos é também uma razão para o sucesso destes materiais, pois permite a sua utilização tanto em catálise ácida como em básica, redox, etc. Além disso, os zeólitos

estão na base de processos limpos e económicos: as reacções são naturalmente mais selectivas, o que aumenta a rentabilidade económica e diminui a quantidade de efluentes poluentes devidos às etapas de separação.

### 1.3.1-Tipos de zeólitos

De um modo geral os zeólitos podem ser classificados de acordo com as dimensões dos seus poros de acordo com a tabela 2.

Tipo de zeólito	Dimensão dos poros (Å)
Microporosos	5-20
Mesoporosos	20-500
Macroporosos	> 500

**Tabela 2** – Tipos de zeólitos em função da dimensão dos poros.

Os zeólitos microporosos são também classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ( $< 4 \text{ Å}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ Å}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ Å}$ ), ou super grandes ( $> 8 \text{ Å}$ ).

Uma diferença importante entre as estruturas micro e mesoporosas está na organização. Nas estruturas meso não é possível observar claramente a posição de átomos T, nem tão pouco as ligações T-O-T, como é feito, por exemplo, para o HY, ou seja, os peneiros moleculares mesoporosos não têm uma organização igual à dos peneiros microporosos. Nestes materiais é possível definir uma célula unitária e as posições cristalográficas, nos mesoporosos a única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T. Como a partir das unidades  $\text{TO}_4$  não existe um arranjo definido de átomos, esses materiais são chamados de amorfos, isto é, zeólitos com poros maiores que  $15 \text{ Å}$  e paredes amorfas são classificados como mesoporosos.

Cada tipo de zeólito possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. A Tabela 3 exemplifica tamanhos de poros característicos para alguns dos zeólitos mais citados, assim como o número de átomos de Si ou Al que constituem o perímetro das aberturas e a designação dos zeólitos utilizando um código de três letras definido pela comissão da “ International Zeolite Association” (IZA), baseado somente na estrutura, independente da composição química. <sup>[38]</sup>

<i>Tamanho do poro</i>	<i>Diâmetro do poro</i>	<i>Nome comum</i>	<i>Símbolo estrutural</i>	<i>Dimensionalidade *</i>	<i>Maior molécula adsorvível</i>
Pequeno	4,1	Zeólito A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3x5,6	TS1, ZSM-5	MFI	3	Ciclohexano
		AIPO-11	AEL	1	Ciclohexano
		ZSM-12	MTW	1	---
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólito X, Y	FAU	3	Tributilamina
	~6 x ~7	Zeólito $\beta$	BEA	3	---
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	---
	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno
	13,2 x 4	Cloverita	CLO	3	---
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	

\* Dimensionalidade 1= Canais unidireccionais; Dimensionalidade 2= Canais cruzados; Dimensionalidade 3= Canais nas três direcções x, y e z

**Tabela 3** – Características dos vários tipos de zeólitos.



---

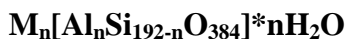
### a) Estruturas Microporosas

A maioria dos zeólitos microporosos pode ser classificada em três categorias definidas pelo número de átomos T (em que T é Al ou Si) (8, 10 ou 12 átomos) presentes nas aberturas dos poros mais largos. <sup>[10]</sup> Existem zeólitos de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm, como o zeólito A; com poros intermédios – aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm, como o HZSM-5; e com poros largos – aberturas com 12 átomos T e diâmetro de 0,60 a 0,80 nm, como o zeólito X e Y. Contudo existem zeólitos com aberturas de poros com mais de 12 átomos T, como a cloverite (20 T, 0,6 × 1,32 nm). <sup>[10;11]</sup>

Os zeólitos microporosos têm uma abertura de poro variável de 0,3 a 1 nm, conforme o tipo de estrutura. <sup>[15]</sup> Neste trabalho experimental, os zeólitos microporosos estudados são da estrutura faujasite (FAU), o zeólito Y.

#### 1.4- Zeólito Y

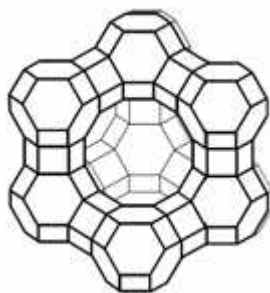
O zeólito Y caracteriza-se por apresentar uma razão Si/Al superior a 1,5, o que lhe confere estabilidade mesmo a temperaturas elevadas. A sua célula unitária é traduzida pela seguinte fórmula empírica:



*M: catião de valência*

*n: n° de moléculas de H<sub>2</sub>O*

Os zeólitos Y com um conteúdo elevado de sílica são geralmente preparados por desaluminação das amostras de zeólito amónio. Nestes zeólitos, a actividade catalítica depende da diminuição do conteúdo de Al e do aumento da força dos centros ácidos de Brönsted residuais. A força ácida de um dado centro poderá ser aumentada quando há uma diminuição no número de alumínios nas posições próximas ao alumínio que suporta o centro ácido. Um tetraedro de alumínio completamente isolado terá zero espécies de alumínio nas posições próximas e terá o tipo de estrutura de um ácido de Brönsted.



**Figura 5** – Estrutura do zeólito Y.

O zeólito Y contém 192 tetraedros que são constituídos por dezasseis prismas hexagonais, oito cavidades sodalite e oito supercavidades, formando uma estrutura cúbica de fases centradas com um parâmetro de célula unitária de aproximadamente 25 Å (24,345 Å). O espaço intracristalino vazio ascende a 50% do volume total, na forma desidratada.

As cavidades sodalite (cavidades  $\beta$ ) apresentam um volume de 160 Å<sup>3</sup> e um diâmetro interno de 7 Å, sendo a comunicação com o exterior feita através de aberturas definidas por anéis de seis átomos de oxigénio, com 3 Å de diâmetro. No espaço delimitado por 10 unidades sodalíticas forma-se uma grande cavidade, designada por cavidade  $\alpha$  (supercavidade), que apresenta um volume de 850 Å<sup>3</sup> e um diâmetro interno próximo dos 13 Å.

A área de superficial típica de um zeólito Y com uma razão Si/Al de 5 é estimada em 750 m<sup>2</sup>/g.

A principal aplicação deste zeólito é no craqueamento catalítico. Utiliza-se na forma ácida em unidades de craqueamento de refinarias petrolíferas para a produção de gasolinas e combustíveis diesel.

### 1.5- Polímeros

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, de elevada massa molecular, cuja estrutura molecular consiste na repetição de unidades pequenas, chamadas monómeros.

A união desses monómeros, através de reacções de polimerização, origina moléculas de grande dimensão, macromoléculas, que contêm uma cadeia central de átomos unidos por ligações covalentes.

### **1.5.1. Classificação dos Polímeros**

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas: segundo a sua origem, propriedades características ou ainda segundo o comportamento quando sujeitos a aquecimento.

Quando se classificam os polímeros segundo a sua origem podem-se subdividir em polímeros naturais (borracha natural, celulose, proteínas, ADN, etc.), polímeros sintéticos (PE, PP...) e semi-sintéticos (borracha vulcanizada).

Os polímeros classificados tendo como base as suas propriedades características dividem-se em elastómeros, plásticos e fibras.

Se estes forem classificados segundo o comportamento quando submetidos a aquecimento os polímeros classificam-se em: termoplásticos, termoendurecíveis e elastómeros. A maior parte dos materiais termoplásticos são constituídos por cadeias lineares ou ligeiramente ramificadas. Estas estão interligadas, por forças de van der Waals. Durante o processamento estas ligações fracas são destruídas por aquecimento, passando o plástico ao estado fundido. O estado sólido é restabelecido por arrefecimento. Como não há quebra de ligações covalentes, mas apenas de ligações fracas entre as cadeias, este processo pode ser repetido várias vezes, o que torna estes materiais recicláveis.

Os polímeros termoendurecíveis quando submetidos a aquecimento, durante o processamento, há formação de ligações covalentes entre as cadeias, obtendo-se uma estrutura reticulada. Estes materiais são rígidos e quando aquecidos decompõem-se, ou carbonizam, por esta razão não são recicláveis.

Os elastómeros são materiais com propriedades semelhantes às da borracha, que apresentam a possibilidade de sofrer deformações por acção de uma força, recuperando a sua forma original quando essa força é retirada.

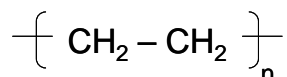
Os termoplásticos também podem ser classificados de várias formas. Um dos critérios, por exemplo, é o custo para a indústria transformadora que agrupa os termoplásticos de grande consumo em: poliolefinas, plásticos estirénicos e plásticos de engenharia. Neste trabalho experimental utilizou-se uma poliolefina, o polietileno de alta densidade (HDPE).

### 1.5.2- Polietileno de alta densidade (HDPE)

O arranque da produção comercial do polietileno de alta densidade foi em 1954. O monómero, etileno, foi originalmente obtido do açúcar por fermentação e desidratação. Hoje em dia, o etileno é obtido através do óleo ou, preferencialmente, através da nafta leve por cracking. <sup>[16]</sup>

O polietileno de alta densidade é obtido por polimerização do etileno a pressão reduzida (no máximo, 8 MPa), em presença de catalisadores estereoespecíficos do tipo *Ziegler-Natta*.

Na figura 6 apresenta-se a unidade repetitiva do polietileno que é constituída por 2 carbonos e 4 hidrogénios.



**Figura 6** – Monómero do polietileno em que n é o número de unidades repetitivas

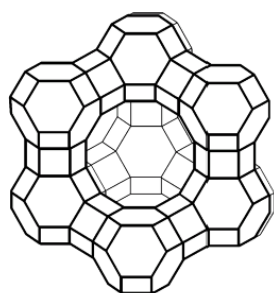
Este polímero apresenta densidades entre 0,945-0,965 mg/m<sup>3</sup>. As cadeias são lineares, apresentando, de vez em quando, cadeias laterais curtas, ou seja, a ramificação é reduzida, não ultrapassando os 5-7 grupos metilo (CH<sub>3</sub>) por 1000 átomos de carbono da cadeia principal. A grande regularidade da cadeia permite um grau de cristalinidade elevado, cerca de 85 %. <sup>[16]</sup>

Devido a ser um polímero semi-cristalino tem duas temperaturas de transição, a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) que ronda os -90 °C e a temperatura de fusão (T<sub>f</sub>)

---

que ocorre num intervalo de 130-135 °C. O maior campo da aplicação do polietileno de alta densidade é na moldação por sopro. Uma vez que o fundido tem boas propriedades mecânicas em tracção. São processados desta forma os barris para petróleo com capacidade até 220 litros, contentores de lixo e toda a gama de pequenos contentores, frascos (champô, gel de banho, etc.). Outros mercados importantes são o dos tubos para gás de cidade e o dos produtos moldados por injeção sujeitos a trabalhar a baixas temperaturas (países de clima frio).

Assim as características gerais deste tipo de materiais são a baixa densidade, a alta resistência ao impacto e deformação na rotura, excelente isolamento eléctrico, baixa absorção de humidade, baixa permeabilidade ao vapor de água, boa resistência química, boa processabilidade e facilidade de processamento.



## CAPÍTULO 2



A caracterização de um material fornece informações sobre as suas propriedades estruturais e morfológicas: propriedades que condicionam a adsorção, a reacção e a dessorção de moléculas no material. Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição das técnicas utilizadas na caracterização dos zeólitos iniciais e modificados, tais como, a difracção de raios-X (RX), a espectroscopia de emissão com plasma (ICP-AES) e análise térmica (DSC e TGA).

## 2.1- Técnicas de caracterização

### 2.1.1 – Termogravimetria (TGA)

A análise térmica consiste na medida de alterações de propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura de substâncias em função da temperatura. Quando a propriedade medida é a massa, a técnica designa-se por termogravimetria (TGA).<sup>[17]</sup>

A termogravimetria é um método no qual a perda de massa de uma amostra é medida continuamente, podendo ser efectuados dois tipos de ensaios:

- (i) **Ensaio isotérmico**- quando a amostra é submetida a uma temperatura (T) constante durante um certo intervalo de tempo (t);
- (ii) **Ensaio dinâmico**- quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura, segundo uma determinada velocidade de aquecimento;

$$W = f(T \text{ ou } t)$$

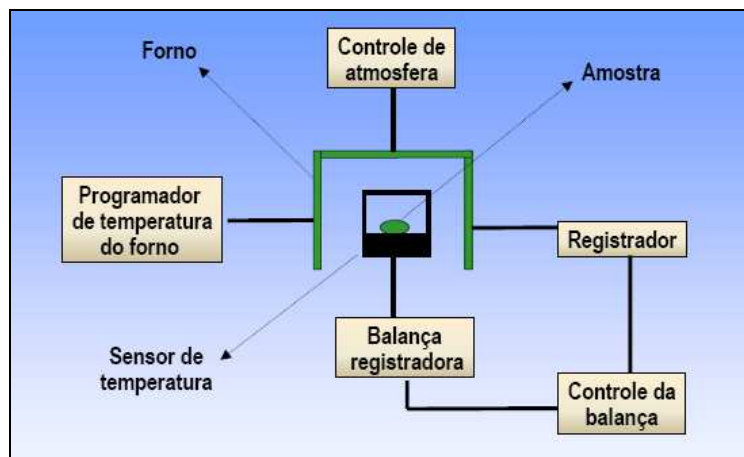
As variações de massa que ocorrem podem ser devidas à ruptura de ligações químicas com a consequente libertação de produtos voláteis, tal como ocorre no processo de degradação química de alguns polímeros.

A termogravimetria pode ser utilizada para medir variações de massa de uma amostra a qual pode resultar de uma transformação física (evaporação, condensação, sublimação, etc.) ou química (decomposição, oxidação, etc.) como a oxidação ou desidratação. Os registos da variação da massa em função da temperatura ou tempo são denominados termogramas. Os termogramas fornecem assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reacção e composição. Os termogramas são obtidos no

---



registador que está ligado à termobalança, a figura 7 é uma representação esquemática de um sistema de termogravimetria.



**Figura 7** – Sistema de termogravimetria.

Os principais elementos constituintes do sistema são microbalança de elevada sensibilidade ( $0,1\mu\text{g}$ ), um forno, um programador de temperatura, tudo isto em atmosfera controlada, e um instrumento para registar simultaneamente os resultados e fazer o tratamento destes. <sup>[18]</sup>

Uma das aplicações da análise termogravimétrica é o estudo da cinética térmica. Para reacções que envolvam uma decomposição do tipo



Na análise termogravimétrica existem várias fontes de erro, algumas são devidas às condições experimentais e às características da própria amostra analisada, outras, são inerentes ao processo.

Um dos principais erros inerentes ao processo é devido a flutuações do porta-amostras, do aquecimento rápido inicial necessário para atingir a temperatura em que a análise vai ser efectuada, resulta que o cadinho fica sujeito a um aumento aparente da massa. No que diz respeito aos erros devidos às condições experimentais destacam-se, a velocidade de aquecimento, a amostra, a atmosfera, o cadinho e o porta-amostras <sup>[17, 18]</sup>.

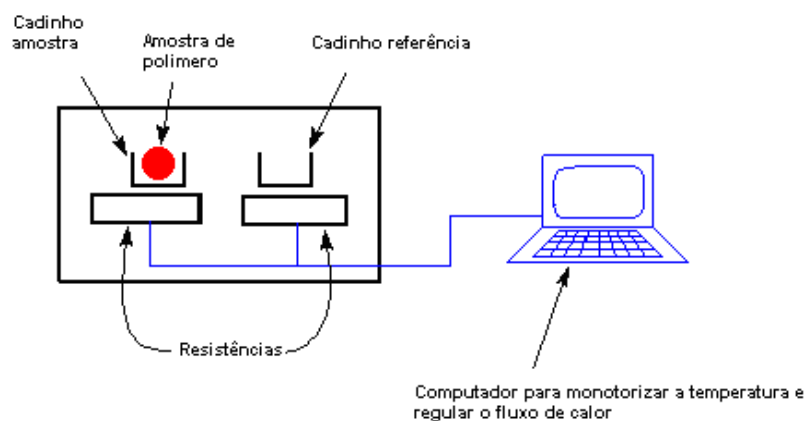
Na figura 8 apresenta-se o equipamento para as análises de termogravimetria (TGA) utilizado neste trabalho.



**Figura 8** – Equipamento de análise termogravimétrica utilizado neste trabalho

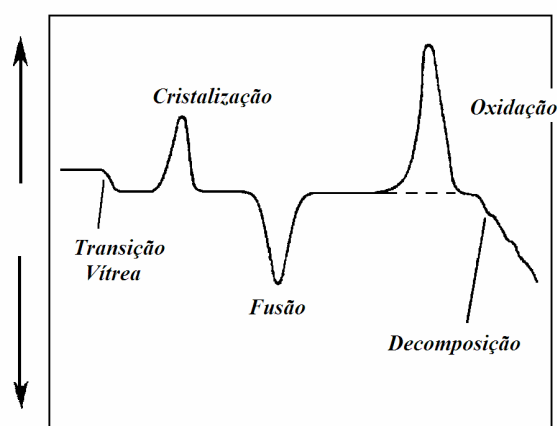
### **2.1.2 - Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)**

A calorimetria diferencial de varrimento é um método de análise térmica, no qual a variação de uma propriedade física de uma substância (entalpia) é medida em função da temperatura quando essa substância é submetida a um programa de aquecimento ou arrefecimento controlado. A amostra e a referência são aquecidas simultaneamente através de dois fornos independentes, procurando-se manter um diferencial de temperatura nulo entre as duas. Deste modo, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura (Figura 9).



**Figura 9** – Diagrama representativo de um Calorímetro diferencial de varrimento.  
[39]

Assim, é posta em evidência qualquer transformação estrutural, já que esta ocorre com libertação ou absorção de energia, transformação exotérmica e endotérmica, respectivamente. Se o processo for endotérmico a temperatura da amostra será inferior à da referência e o inverso ocorre no caso de um processo exotérmico. A figura 10 representa um termograma representando os principais processos térmicos que podem ocorrer.<sup>[18]</sup>



**Figura 10** – Termograma obtido por DSC para um polímero orgânico típico.

A área numa curva de DSC corresponde à quantidade de calor transferida entre a amostra e o meio envolvente, pelo que poderemos ter curvas de concavidade positiva ou negativa conforme o fenómeno seja endotérmico ou exotérmico e dependendo do referencial utilizado para traçar a curva em função do programa de varrimento térmico.

A calorimetria diferencial de varrimento permite realizar estudos cinéticos bem como a determinação de temperaturas características, como a temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea ou a temperatura de Curie. Permite ainda determinar parâmetros como o grau de reticulação ou o grau de cristalinidade de um polímero. Outras aplicações são, por exemplo, a determinação de diagramas de equilíbrio, o calor da reacção, o grau de pureza de um elemento, a quantificação de componentes, o estudo da estabilidade térmica ou de reacções de oxidação/redução.<sup>[18]</sup>

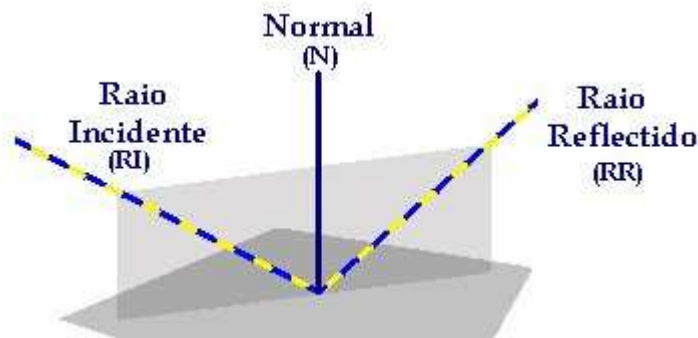
### **2.1.3 - Difracção de raios-X (DRX)**

Por volta de 1912, Max Von Loue concebeu a possibilidade de realizar difracção de raio X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difracção tridimensional. Os raios X são ondas electromagnéticas de comprimento de onda da ordem do 1 Å. O seu comprimento de onda é, portanto, da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Este é um aspecto muito importante pois torna possível a observação do fenómeno da difracção e a obtenção de informação sobre o objecto que difracta a radiação.<sup>[19]</sup>

A difracção de raios X (DRX) de pós (conjunto de aglomerado de microcristais) permite o estudo de estruturas cristalinas. Nos casos de compostos simples com simetrias elevadas<sup>[15]</sup>, é utilizada na identificação de fases cristalinas de aluminossilicatos, pois, como estas são estruturas policristalinas, as técnicas monocristalinas não são aplicáveis.<sup>[19]</sup>

O método baseia-se no facto de todo o material cristalino ter o seu padrão de raios X característico.<sup>[11]</sup> O difractograma de raios X de uma amostra pulverizada medida com uma fonte estacionária raios X (radiação monocromática) incide sobre um conjunto de planos cristalinos cuja distância inter planar é  $d$ . O ângulo de incidência é  $\theta$ . Os feixes reflectidos, por dois planos subsequentes apresentarão o fenómeno de difracção<sup>[III]</sup>, como mostra a figura 11.

---



**Figura 11** – Difracção de raios X incidentes numa partícula cristalina.

Os raios X são difractados por átomos que estejam ordenados numa matriz cristalina nas direcções dadas pela lei de Bragg <sup>[III]</sup>, ou seja, um padrão de raios X surge nas direcções para as quais a lei de Bragg é satisfeita. Esta equação impõe condições muito restritas aos valores de  $\lambda$  e  $\theta$  para ser satisfeita. Em geral, um feixe monocromático incidindo sobre um cristal não produz um padrão visível. A forma de satisfazer a lei de Bragg para diversas direcções obtém-se variando, ou o valor de  $\lambda$ , ou o valor de  $\theta$  durante a experiência. <sup>[IV]</sup>.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

A expressão da lei de Bragg (1) desempenha um papel fundamental no uso da difracção de raios X para estudos cristalográficos.

A intensidade dos raios difractados depende do conteúdo atómico (natureza, número e posição relativa dos átomos), da malha elementar e, também, das dimensões dos cristais. <sup>[15]</sup> A intensidade dos picos do difractograma de um zeólito pode variar se, por exemplo, houver alteração da posição ou quantidade dos catiões que compensam as cargas dos tetraedros de alumínio  $\text{AlO}_4$ , ou se surgirem novas partículas cristalinas. De referir que o difractograma não é alterado se estas partículas forem amorfas. <sup>[19]</sup>

### 2.1.3.1 – Difracção de raios X – método dos pós

Os catalisadores heterogéneos são constituídos por partículas com dimensões muito pequenas ( $<10\ \mu$ ). De entre os métodos que utilizam a difracção de raios X, só o método dos pós é aplicável, dado que a obtenção de catalisadores sob a forma de monocristais com dimensões adequadas é muito invulgar.

A difracção de raios X corresponde à interacção elástica entre um feixe de raios X monocromático e uma amostra de um sólido. No caso particular de matéria cristalina, desde que o comprimento de onda seja inferior aos parâmetros de malha, pode observar-se uma difusão intensa da radiação em direcções discretas – difracção.

No caso do método dos pós, sendo a amostra constituída por um grande número de cristalites, cuja orientação se supõe completamente estatística, existe sempre um dado número dessas cristalites para as quais se verifica a relação de Bragg, entre o ângulo de incidência da radiação e uma família de planos cristalinos, definida pelos índices de Miller (h k l):

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)}$$

A relação de Bragg define as direcções possíveis de eventuais raios difractados. Dados suplementares são igualmente fornecidos pelas intensidades da radiação difractada. Estas intensidades estão ligadas, por um lado, ao conteúdo da malha cristalina elementar e, por outro, à forma dos cristais (mais exactamente às dimensões dos domínios microcristalinos).

Da aplicação deste método obtêm-se pares  $|d(hkl)|$ ,  $I(hkl)|$ , que permitem, em princípio, determinar a estrutura das amostras cristalinas, isto é, a disposição relativa dos átomos.

Esta técnica permite determinar o tamanho e a forma da célula unitária dos zeólitos. Os parâmetros de malha que podem ser estabelecidos por esta técnica variam com a razão Si/Al da rede. Os zeólitos pertencentes à família faujasite apresentam uma estrutura cúbica e, como tal, encontra-se uma relação linear entre o parâmetro de malha

---

$a_0$  e o número de átomos de Al por malha elementar ( $N_{Al}$ ). Para estes zeólitos, o parâmetro  $a_0$  é calculado a partir da posição dos picos correspondentes aos índices de Miller [5 3 3], [6 4 2] e [5 5 5] utilizando-se o quartz como padrão interno de acordo com o método ASTM D 3942-80. O cálculo tem como base as seguintes expressões:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \text{ e } a_0 = \left[ d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2) \right]$$

em que

$d_{hkl}$  – Distância entre planos inter-reticulares

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\theta$  - Ângulo de Bragg

$h, k, l$ , - Índices de Miller

De modo a relacionar os parâmetros  $N_{Al}$  e  $a_0$ , utiliza-se a equação proposta por Flanigen e Breck:

$$N_{Al} = 115,2 (a_0 - 24,191)$$

Onde  $a_0$  é expresso em Å e o valor 24,191 corresponde ao parâmetro de malha de um zeólito FAU completamente silício ( $N_{Al}=0$ ). A razão Si/Al de rede pode ser facilmente determinada a partir do valor de  $N_{Al}$  obtido pela equação anterior e dos números de átomos T por malha elementar, 192 no caso de um zeólito FAU [10]:

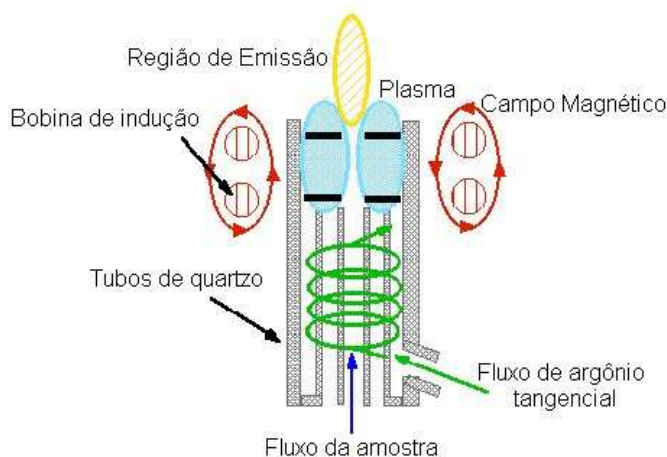
$$\left( \frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right)_{\text{redel}} = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}}$$

#### 2.1.4 - Espectroscopia de emissão com plasma (ICP-AES)

A espectroscopia de emissão com plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry), é uma técnica de análise química instrumental que usa uma fonte de excitação de plasma de argon à alta temperatura (7.000 - 10.000 K) para produzir, átomos excitados que emitem radiação em

---

comprimentos de onda na faixa de 125 a 950 nm, característicos dos elementos nela presentes (Figura 12).



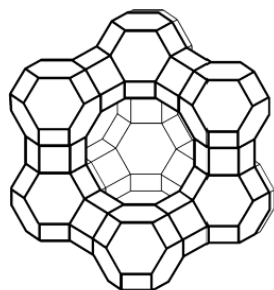
**Figura 12** – Representação de um espectrômetro ICP-AES

A espectroscopia de emissão atômica usa como medida quantitativa a emissão óptica para excitar os átomos, para determinar a concentração dos elementos presentes na amostra. Os átomos em solução são aspirados para a região de excitação, onde são desolvatados, vaporizados e atomizados por uma chama, descarga ou plasma. Esta fonte de atomização a altas temperaturas proporciona energia suficiente para promover os átomos a níveis de energia elevada. Os átomos decaem para níveis baixos de energia por emissão de luz. Desde que as transições são entre níveis atômicos de energia distintos, a linha de emissão que se observa no espectro é estreita. O espectro de amostras multi-elementares pode ser muito congestionado e a separação do espectro de transições atômicas requer alta-resolução espectrométrica. Esta técnica está habilitada para analisar vários elementos simultaneamente, em pouco tempo, dependendo apenas do tipo de aparelho usado.

A amostra pode também ser sólida, envolvendo outro tipo de preparação: dissolução, decomposição, ou extração. A quantidade requerida para análise depende do valor da concentração e da sensibilidade ao elemento. Geralmente, são necessárias pequenas quantidades de material para análise.







## CAPÍTULO 3

---

***EXECUÇÃO EXPERIMENTAL***



Neste capítulo, indicam-se os reagentes, o polímero, os zeólitos e a instrumentação utilizados durante a execução do trabalho. São ainda descritas, as condições experimentais usadas nas várias técnicas de caracterização e análise, bem como as condições experimentais utilizadas nos tratamentos químicos efectuados aos zeólitos.

### 3.1- Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores foram obtidos comercialmente (Aldrich) e utilizados, na maioria dos casos, sem qualquer purificação adicional. Nos tratamentos de permuta iónica realizados no zeólito HY e NaY foram utilizados o nitrato de amónia e o nitrato de sódio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$ ) que foram obtidos comercialmente (Aldrich).

### 3.2- Polímero

O polímero utilizado neste trabalho foi um polietileno de alta densidade (HDPE) (Stamylan HD 2H 280) com uma massa molecular média de  $60 \text{ kg mol}^{-1}$ , fornecida pela DSM. Na tabela 4 apresentam-se as características do polímero comercial utilizado neste trabalho. Para obter o polímero na forma de pó foi necessário proceder a sua granulação.

Produtor	Material	Densidade ( $\text{kg/m}^3$ )	Temperatura Vicat/ °C	Módulo de tensão (MPa)
DSM Stamylan	HDPE HD 2H 280	945	126	800

**Tabela 4** – Características do polímero comercial.

### 3.3- Catalisadores

O zeólito Y seleccionado é um tectosilicato pertencente à família de zeólitos denominada faujasite (FAU), apresentando uma relação Si/Al superior a 1,5. <sup>[20]</sup>

Para todos os estudos realizados neste trabalho, variação da massa de catalisador, variação da acidez do catalisador por permuta iônica e a variação do teor em alumínio do catalisador, utilizou-se sempre a mesma estrutura zeolítica, a faujasite.

Para os estudos da variação da massa do catalisador, o zeólito Y em pó, na sua forma básica (NaY) e na forma ácida (HY) foram obtidos comercialmente da Aldrich (Tabela 5). Ambos os zeólitos foram calcinados a 500°C durante 12 horas sob ar seco, antes de serem utilizados.

<i>Zeólito</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Fórmula da célula unitária</i>
<b>NaY</b>	2,37	$\text{Na}_{53,5}\text{H}_{3,5}\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}$
<b>HY</b>	2,51	$\text{Na}_{9,6}\text{H}_{45,1}\text{Al}_{54,7}\text{Si}_{137,3}\text{O}_{384}$

**Tabela 5** – Características dos zeólitos FAU utilizados para o estudo da variação da massa de catalisador.

Na variação do teor em alumínio, os zeólitos Y em pó foram fornecidos pela Zeolyst International e antes da sua utilização foram submetidos ao mesmo tratamento descrito anteriormente (Tabela 6). Os zeólitos que serviram como referências neste trabalho foram o NaY e o HY4.

<i>Zeólito</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Fórmula da célula unitária</i>
<b>NaY</b>	2,83	$\text{Na}_{53}\text{Al}_{53}\text{Si}_{139}\text{O}_{384}$
<b>HY4</b>	2,80	$\text{Na}_{10,7}\text{H}_{27,3}\text{Al}_{38}\text{Si}_{154}\text{O}_{384}$
<b>HY12</b>	4,70	$\text{Na}_{1,5}\text{H}_{16,5}\text{Al}_{18}\text{Si}_{174}\text{O}_{384}$
<b>HY20</b>	13,00	$\text{Na}_{0,3}\text{H}_{10,6}\text{Al}_{11}\text{Si}_{181}\text{O}_{384}$
<b>USY</b>	3,00	$\text{Na}_{0,70}\text{H}_{39,3}\text{Al}_{40}\text{Si}_{153}\text{O}_{384}$

**Tabela 6** – Características dos zeólitos FAU utilizados para o estudo da variação da acidez e do teor em alumínio do catalisador.

### 3.4- Procedimento experimental geral para os diferentes estudos realizados com as amostras polímero/catalizador

#### 3.4.1- Preparação das misturas polímero/catalisador

A poliolefina utilizada na preparação das amostras foi obtida comercialmente em grânulos sendo, posteriormente, granulado a baixa temperatura num moinho *Retsch* para se obter pó. Esta modificação mecânica foi realizada no Departamento de Eng.<sup>a</sup> de Polímeros da Universidade do Minho, pólo de Guimarães.

##### *a) Preparação das amostras em pó*

Após os estudos de variação da massa do catalisador (capítulo 4 deste trabalho), utilizou-se sempre a relação polímero/catalisador de 90/10 para os ensaios térmicos. Foram preparadas amostras de HDPE com os zeólitos FAU, misturando à temperatura ambiente, o polímero com o zeólito ambos em pó (Tabela 7).

<i>Mistura</i>	<i>HDPE (%)</i>	<i>Catalisador (%)</i>
<b>1</b>	100	0
<b>2</b>	90	10

**Tabela 7** – Percentagens em massa de polímero e catalisador utilizadas na preparação das amostras para os ensaios térmicos.

Após efectuadas as pesagens, todas as amostras foram sujeitas a uma homogeneização num almofariz de ágata, antes e após a adição do catalisador. Em seguida as amostras foram guardadas num excicador para evitar a absorção de água uma vez que os catalisadores são bastantes higroscópios.

##### *b) Preparação das amostras em fibra*

A partir das amostras preparadas nas proporções descritas anteriormente (com e sem catalisador) foram produzidas fibras numa extrusora com a finalidade de se

obterem amostras com melhor homogeneização. A extrusora funciona segundo o mesmo princípio da extrusora normal em que a diferença está no facto de esta apresentar uma relação L/D significativamente menor.

Fundamentalmente a extrusora deve assegurar três funções básicas <sup>[21]</sup>:

- Fundir o material sólido;
- Misturar e homogeneizar os componentes da matéria-prima;
- Bombear o fundido através da fieira a uma taxa constante.

O material cai, por acção da gravidade na termonha para uma câmara cilíndrica onde é aquecido; depois de fundido, é empurrado para a fieira pelo parafuso, este parafuso é semelhante ao parafuso sem fim, para permitir uma melhor fusão do material e promover uma adequada homogeneização. A rotação do parafuso obriga o material, que na termonha, a avançar em direcção à extremidade oposta onde está a fieira. Durante o avanço e devido ao aquecimento causado pelas bandas, reguladas para temperaturas crescentes, e pelo atrito interno do material, este vai fundindo gradual e continuamente.

A extrusora utilizada neste trabalho experimental encontra-se no departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, pólo de Guimarães. Esta extrusora tem um sistema de refrigeração (água), a temperatura utilizada para manter a temperatura do cilindro e fundir o material foi de 200 °C e a velocidade de rotação do fuso foi de 80 rpm.

### **3.4.2- Condições operatórias dos ensaios térmicos**

Foram realizados ensaios termogravimétricos das misturas, utilizando um TGA 50 Shimadzu sob atmosfera de hélio de elevada pureza com um fluxo constante de 50 mL min<sup>-1</sup>. Utilizaram-se cadinhos de 70 µL de óxido de alumínio, fornecidos pela Shimadzu, nos quais se colocou aproximadamente 5 mg de amostra.

Foram realizados dois tipos de ensaios:

(i) ensaios dinâmicos, as amostras foram sujeitas a diferentes velocidades de aquecimento, 5, 10, 15 e 20 Kmin<sup>-1</sup> entre 300 e 800K, de modo a estimar a energia de activação do processo.

(ii) ensaios isotérmicos realizados a 473 K durante 8 horas, com o objectivo de estudar a estabilidade do catalisador após a degradação catalítica.

#### **3.4.3- Condições operatórias do estudo da variação da acidez por permuta iónica no catalisador**

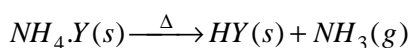
Dois zeólitos Y com razões atómicas Si/Al semelhantes foram usados como materiais de partida, o NaY (razão Si/Al = 2.83) e o HY (razão Si/Al = 2.80) (Tabela 6). Ambos os zeólitos foram submetidos ao mesmo procedimento para a permuta iónica. O zeólito HY foi permutado com o NaNO<sub>3</sub> e no caso do NaY foi com o NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. A 10 g de zeólito adicionaram-se 250 mL (25 mL de solução/g zeólito) de uma solução 1.0 M de um dos nitrato adequado para cada zeólito num erlenmeyer de 500 mL com um agitador magnético, à temperatura ambiente, durante 24 horas. Os zeólitos modificados obtidos, foram separados por filtração, lavados com água desionizada e secos num forno a 333 K durante 8 horas. Os zeólitos Y de partida foram previamente calcinados a 773 K durante 12 horas sob um fluxo de ar seco. A permuta iónica e a calcinação, usando as mesmas condições experimentais foram repetidas para cada zeólito Y modificado. As amostras obtidas após o tratamento de troca iónica e posterior calcinação foram designadas por H(Na)Y no caso do HY e Na(H)Y no caso do NaY.

#### **3.4.4- Condições operatórias do estudo da variação do teor em alumínio no catalisador**

Os estudos realizados para a variação do teor em alumínio no catalisador foram efectuados sobre amostras comerciais. A desaluminação promove modificações na estrutura porosa, as quais podem melhorar propriedades interessantes nos zeólitos, tais como estabilidade térmica e hidrotérmica, actividade catalítica, resistência ao envelhecimento e pouca produção de coque. Os zeólitos utilizados estão descritos na tabela 6.



Os zeólitos Y com diferentes teores em alumínio, antes da sua utilização, foram submetidos ao mesmo tratamento de calcinação descrito anteriormente. Os zeólitos Y apresentavam uma área específica de 730-900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os zeólitos NaY (CBV100) e HY (4) (CBV 400) foram utilizados como referências e foram fornecidas na forma sódica e protónica. O zeólito HY (20) (CBV 720) também se encontrava na forma protónica. Os outros dois zeólitos, o Y ultraestável, USY (CBV 500) e o HY (12) (CBV 712), foram fornecidos na forma de amónio pela Zeolyst International. O tratamento de calcinação para estes dois últimos zeólitos é importante para retirar a amónia da estrutura do zeólito de acordo com a reacção.



O NH<sub>3</sub> é volatilizado e a presença dos protões aumenta o número de sítios ácidos.

### 3.5- Instrumentação e condições experimentais

Apresenta-se de seguida, uma breve descrição do equipamento na caracterização das amostras.

#### 3.5.1- Caracterização morfológica, térmica e superficial

A análise química elementar foi realizada por espectroscopia de emissão atómica com fonte de plasma (ICP-AES), usando um espectroscópio Philips ICP (PU 7000) com misturas previamente dissolvidas numa fusão alcalina. Si, Al e Na foram determinados quantitativamente após a dissolução de quantidades conhecidas de zeólito em soluções ácidas. Este método envolve o metaborato de lítio como agente de fluxo, o qual garante a estabilização térmica dos elementos durante a fase de fusão realizada a 1323 K.

Os espectros de difracção de RX de ambos os suportes foram obtidos num difractómetro Philips Analytical X-Ray modelo PW 1710 BASED, no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. A velocidade de varrimento foi de 2° min<sup>-1</sup>, usando uma corrente no cátodo de 30 mA e uma voltagem de 40 KV.

A estabilidade do polímero com a mesma quantidade de zeólito foi avaliada com base nos resultados de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) obtidos. Contudo, o processo de degradação catalítica do PE está longe de uma reacção elementar, a informação cinética derivada das análises termogravimétricas, tais como as energias de activação, podem ser utilizadas para a comparação interna dos catalisadores. As amostras foram sujeitas a análises termogravimétricas dinâmicas de modo a determinar a energia de activação do processo. Os resíduos das amostras, obtidos após um ensaio isotérmico de TGA, foram analisados por DSC para determinar a cristalinidade do polímero em cada mistura.

O comportamento térmico das amostras degradadas foi avaliado através da calorimetria diferencial de varrimento, usando o equipamento Perkin-Elmer DSC 7. Amostras com aproximadamente 4 mg foram aquecidas de 303 a 423 K, com uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , debaixo de um fluxo constante de  $20 \text{ ml min}^{-1}$  de azoto, de modo a estimar a cristalinidade de cada amostra, com a mesma história térmica.

### 3.6- Determinação das energias de activação

Para a determinação de parâmetros cinéticos, tais como a energia de activação do processo de degradação catalítica na presença dos zeólitos Y foram utilizados os resultados das análises termogravimétricas dinâmicas. Segue-se uma breve descrição dos métodos cinéticos conhecidos. As energias de activação do processo de degradação foram calculadas pelo método de *Ozawa* <sup>[22]</sup>, este método tem a vantagem de permitir calcular as energias de activação independentemente da ordem de reacção. Este facto pode ser uma vantagem, uma vez que o objectivo principal para o cálculo das energias de activação é a comparação da eficiência dos catalisadores.

#### 3.6.1- Métodos Cinéticos

Para os métodos que vão ser apresentados são usuais os seguintes símbolos <sup>[23]</sup>:

$E_a$  – Energia de activação aparente [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ];

$A$  – factor pré-exponencial [ $\text{min}^{-1}$ ];

$n$  – ordem de reacção aparente;

$R$  – Constantes dos gases ( $8,3136 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$T$  – Temperatura;  $\alpha$  – grau de conversão;

$t$  – tempo [min];  $\beta$  – velocidade de aquecimento [ $\text{K min}^{-1}$ ];

$k$  – constante de velocidade.

Todos os estudos cinéticos são baseados na equação: <sup>[23]</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (\text{eq. 1})$$

que expressa a velocidade de conversão  $d\alpha/dt$  a uma temperatura constante em função da perda de peso do material ( $f(\alpha)$ ) e da constante de velocidade  $k$ .

No caso da degradação de polímeros é assumido que a velocidade de conversão é proporcional à concentração do material:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (\text{eq. 2})$$

A combinação das duas equações e a expressão empírica de Arrhenius origina a seguinte relação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (\text{eq. 3})$$

A partir das equações 1 e 3, o valor  $k$  pode ser definido pela expressão:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{eq. 4})$$

e introduzindo a velocidade de aquecimento,  $\beta = dT/dt$ :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (\text{eq. 5})$$

---

Esta é a expressão fundamental dos métodos analíticos utilizados para calcular os parâmetros cinéticos baseados em resultados termogravimétricos. Estes métodos podem ser baseados no grau de conversão ou na velocidade de aquecimento. <sup>[23]</sup>

Os erros associados são na sua essência devido à aproximação do integral da temperatura <sup>[24]</sup>.

Os métodos cinéticos que vão ser abordados são os de *Flynn e Wall*, de *Kissinger e de Friedman*. Estes métodos são os mais utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos em causa. O método *Flynn e Wall* e o método de *Kissinger* baseiam-se na velocidade de aquecimento a que a amostra é submetida, e o método de *Friedman* é um método baseado no grau de conversão por perda de massa da amostra.

### 3.6.1.1- Métodos baseados na velocidade de aquecimento, $\beta$

#### *Método de Flynn e Wall*

O método estabelecido por Flynn e Wall necessita de curvas termograviméticas obtidas a várias velocidades de aquecimento.

Partindo das equações iniciais (eq. 1) e (eq. 2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (\text{eq. 6})$$

e integrando a equação diferencial:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k \cdot dt \Rightarrow F(\alpha) = k \cdot t \quad (\text{eq. 7})$$

deduzindo e resolvendo a integração na equação 7, e com  $k$  dado na equação 4, indicam-se as variáveis de uma equação de 1ª ordem,  $y = m \cdot x + b$ :

$$\begin{aligned}\ln F(\alpha) &= \ln k + \ln t \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \ln t &= \underbrace{\ln F(\alpha) - \ln A}_{ordenada.na.origem} + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}\end{aligned}\quad (\text{eq. 8})$$

onde  $A$  é o factor pré-exponencial. A representação de  $\ln t$  em função de  $1/T$  permite calcular a Energia de Activação,  $E_a$ .

A equação para análise das curvas termograviméticas, obtidas a várias velocidades de aquecimento é <sup>[23]</sup>:

$$\frac{-d \log \beta}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0,457 \cdot \frac{E_a}{R} \quad (\text{eq. 9})$$

### ***Método de Kissinger***

Pelo método de Kissinger, a energia de activação,  $E_a$ , pode ser considerada como um factor semi-quantitativo e determinada através do máximo de temperatura (temperatura diferencial) a várias velocidades de aquecimento,  $\beta$ , usando a seguinte equação <sup>[25]</sup>:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E} + \ln[n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}] \right\} - \frac{E_a}{RT_{\max}} \quad (\text{eq. 10})$$

onde  $T_{\max}$  é a temperatura máxima diferencial determinada por Análise termogravimétrica diferencial (DTG, Differential Thermogravimetric),  $A$  é o factor pré-exponencial,  $R$  é a constante de gases,  $\alpha$  é o grau de conversão e  $n$  é a ordem de reacção empírica.

A representação gráfica do  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  em função do inverso da temperatura absoluta,  $(1/T_{\max})$ , é linear. O declive é igual a  $(-E_a/R)$ , permitindo a determinação de  $E_a$ .

---

### 3.6.1.2- Métodos baseados no grau de conversão, $\alpha$

#### *Método de Friedman*

Friedman aplica directamente a equação 5, que é baseada na comparação das velocidades de perda de massa ( $d\alpha/dt$ ) para uma determinada conversão,  $\alpha$ , utilizando diferentes velocidades de aquecimento,  $\beta$ . Assim, tomando o logaritmo da equação 5 fica:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 11})$$

onde  $A$  factor pré-exponencial. A temperatura  $T$  é a temperatura máxima,  $T_{max}$ , definida anteriormente.

Através da representação gráfica  $\ln(d\alpha/dt)$  em função de  $1/T$ , para uma determinada conversão constante, é possível obter o valor da energia de activação, ordem de reacção e factor pré-exponencial. [23]

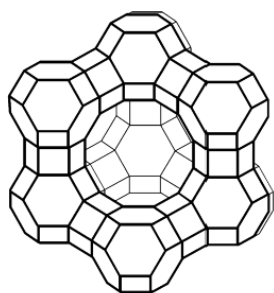
O cálculo do grau de conversão,  $\alpha$ , é dado pela expressão:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0} = \frac{w}{w_0} \quad (\text{eq. 12})$$

em que  $w_0$  e  $w$  representam a massa no instante inicial e no instante  $t$ , respectivamente.

No cálculo da energia de activação, pelo método de *Ozawa* foram escolhidos os graus de conversão de 60 % a 80 %. Representou-se graficamente o logaritmo das velocidades de aquecimento em função do inverso da temperatura correspondente a cada grau de conversão ( $1/T$ ). Assim foram obtidas uma série de rectas cujos declives das rectas são proporcionais à energia de activação. O declive ( $m$ ) é igual a  $E_a/RT$ , onde ( $R= 8.314 \text{ J/mol K}$ ).





## CAPÍTULO 4

---

***EFEITO DA VARIAÇÃO DE MASSA DO ZEÓLITO Y  
NA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO POLIETILENO***

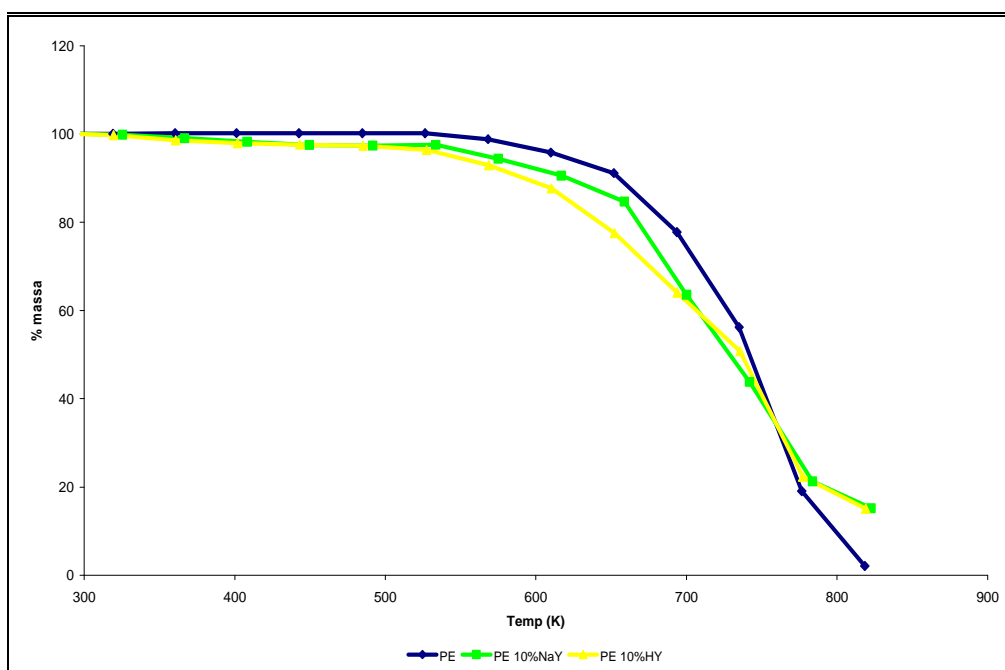




Neste capítulo, descreve-se o efeito da variação da massa do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno. Os estudos de variação da massa do zeólito Y basearam-se, numa primeira fase, na adição da mesma percentagem do zeólito Y em pó, na sua forma básica (NaY) e na forma ácida (HY), ao polímero. Para o zeólito que apresentou maior actividade catalítica na degradação do polímero efectuaram-se os estudos de variação de massa do catalisador.

#### 4.1- Efeito da variação de massa do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno

Foi utilizado, o zeólito Y em pó, na sua forma básica (NaY) e na forma ácida (HY) (Tabela 5 do Capítulo 3). Para as amostras estudadas, adicionou-se 10% de zeólito ao polímero, sendo a proporção final de 10/90. Os resultados obtidos através de ensaios termogravimétricos a 20°C/min, demonstram o efeito pronunciado do zeólito Y na forma ácida (HY) na degradação catalítica do polietileno de alta densidade (HDPE). A figura 13 apresenta os termogramas do HDPE sem catalisador e com 10% de NaY e 10% de HY, respectivamente.



**Figura 13** – Termogramas do HDPE e HDPE com os zeólitos NaY e HY.

Com a mesma quantidade de zeólito Y, são observadas diferentes temperaturas onset. Para o HDPE, HDPE com NaY e HDPE com HY, as temperaturas de degradação são: 715, 691 e 682 K, respectivamente. De acordo com a tabela xx do Capítulo 3 a razão de Si/Al é 2,37 para o NaY e 2,51 para o HY. Apesar destas razões Si/Al serem próximas, a maior eficiência catalítica é observada para o zeólito HY devido à presença de maior número de prótons, o que lhe confere uma maior acidez. Portanto, apresenta um maior número de centros activos para a catálise.

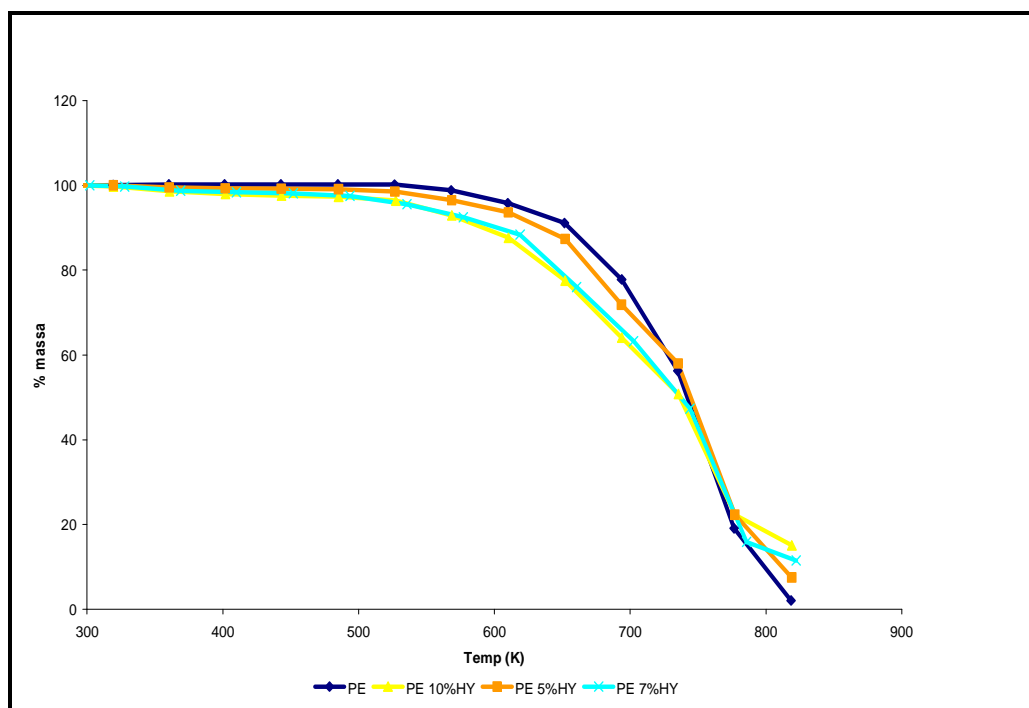
Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura <sup>[26]</sup>, a qual mostram que o polietileno degrada a temperaturas mais baixas na presença de ambos os catalisadores e que o HY é o catalisador mais eficiente

Uma vez que a actividade do HY é maior do que a actividade do NaY, seleccionou-se o HY para estudar o efeito da quantidade de catalisador na degradação do polietileno de alta densidade. As diferentes quantidades de polímero e HY utilizadas na preparação das amostras estudadas neste trabalho estão descritas na tabela 8.

<i>Amostra</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<b>HDPE</b>	100	95	93	90
<b>HY</b>	0	5	7	10

**Tabela 8** – Composição das amostras em pó.

A figura 14 apresenta os termogramas a 20°C/min, obtidos para as amostras de HDPE, HDPE com 5, 7 e 10% de zeólito HY.



**Figura 14** – Termogramas do HDPE e HDPE com diferentes percentagens do zeólito HY.

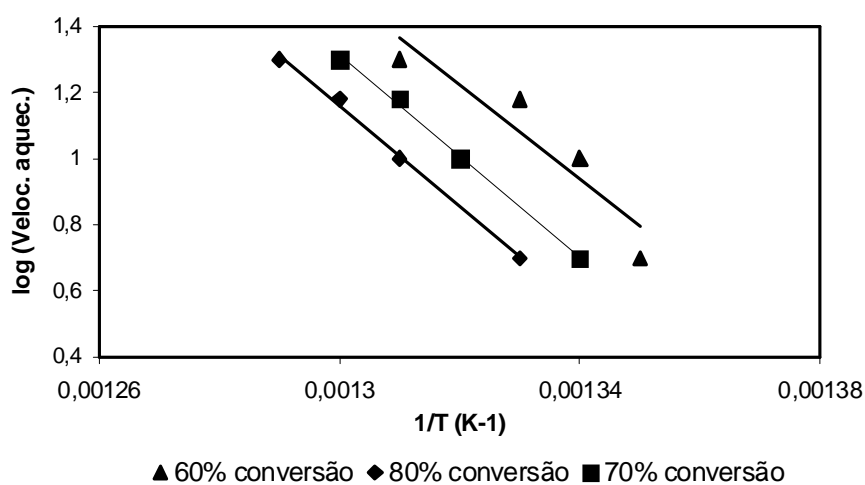
De acordo com os resultados, observa-se que a temperatura *onset* de degradação diminui com o aumento da percentagem de HY. Uma maior quantidade de catalisador traduz-se numa maior eficiência catalítica.

#### 4.2- Determinação da energia de activação

A energia de activação da degradação catalítica do HDPE para as diferentes massas de catalisador HY foi determinada através do método de *Ozawa*. O método de *Ozawa* foi escolhido para determinar a energia de activação da decomposição do polímero pois utiliza diversas velocidades de aquecimento. Este método é considerado o mais apropriado para obter os parâmetros cinéticos do que os outros métodos, que apenas utilizam uma única velocidade de aquecimento. As energias de activação das misturas foram calculadas pelo método de *Ozawa*, este método tem a vantagem de permitir calcular as energias de activação independentemente da ordem de reacção. <sup>[22]</sup> No cálculo da energia de activação, pelo método de *Ozawa* foram escolhidos os valores de conversão de 60 % a 80 %. Representou-se graficamente o logaritmo das velocidades

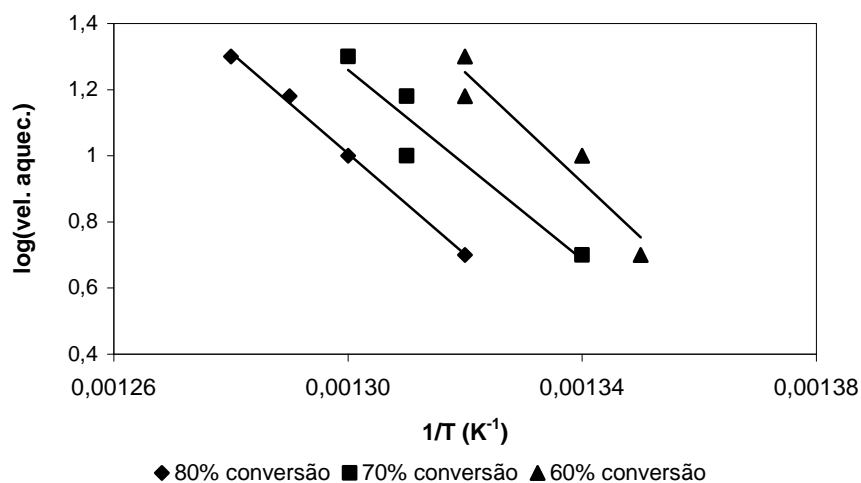
de aquecimento (log veloc.) em função do inverso da temperatura correspondente a cada valor de conversão ( $1/T$ ). Assim foram obtidas uma série de rectas como as representadas nas figuras 15, 16, 17 e 18, onde os declives das rectas são proporcionais à energia de activação. O declive ( $m$ ) é igual a  $E_a/RT$ , onde ( $R= 8.314 \text{ J/mol K}$ ).

#### 4.2.1- HDPE sem zeólito



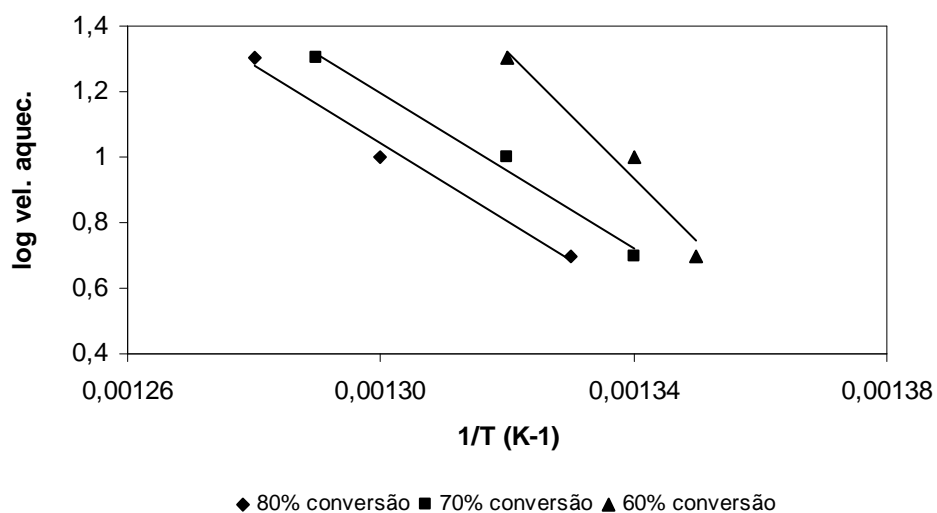
**Figura 15** – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão diferentes, para a amostra de HDPE sem zeólito (amostra 1).

#### 4.2.2- HDPE + 5% de zeólito



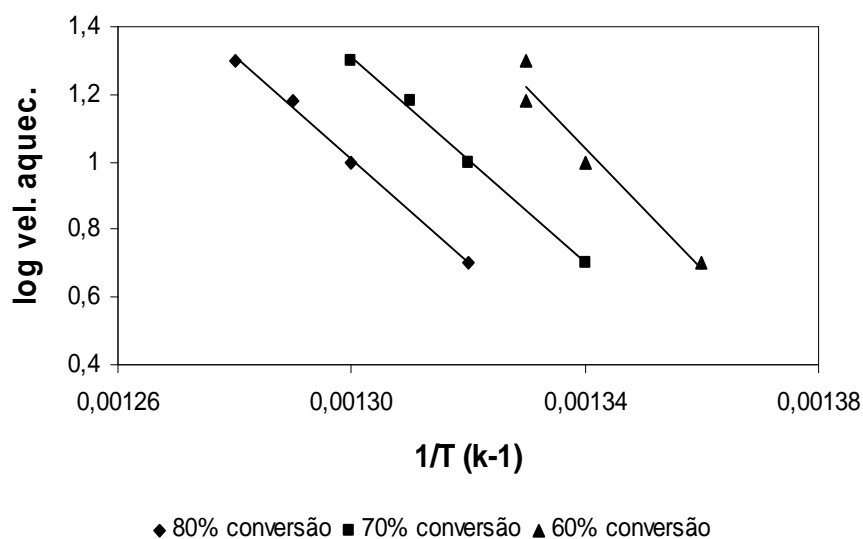
**Figura 16** – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão, para a amostra de HDPE com 5% HY (amostra 2).

#### 4.2.3- HDPE + 7% de zeólito



**Figura 17** – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão, para a amostra de HDPE com 7% HY (amostra 3).

#### 4.2.4- HDPE + 10% de zeólito



**Figura 18** – Gráficos do logaritmo das velocidades de aquecimento versus o inverso da temperatura durante a degradação do polímero a valores de conversão, para a amostra de HDPE com 10% HY (amostra 4).

Na tabela 9 estão apresentadas as equações das rectas para os valores de conversão de 60, 70 e 80 %, com os respectivos coeficientes de correlação, para as amostras.

Amostra	Grau de conversão (%)	Equação da recta	R
<b>1</b> (0% catalisador)	60	$Y = -11749x + 17,721$	0,9921
	70	$Y = -13020x + 18,739$	0,9984
	80	$Y = -13850x + 19,437$	0,9991
<b>2</b> (5% catalisador)	60	$y = -16667x + 23,253$	0,9580
	70	$y = -14333x + 19,893$	0,9513
	80	$y = -15257x + 20,841$	0,9985
<b>3</b> (7% catalisador)	60	$y = -19286x + 26,779$	0,9820
	70	$y = -11842x + 16,592$	0,9934
	80	$y = -11842x + 16,434$	0,9934
<b>4</b> (10% catalisador)	60	$y = -11000x + 15,730$	0,7301
	70	$y = -11581x + 16,246$	0,8401
	80	$y = -11581x + 16,014$	0,8401

**Tabela 9** – Equações das rectas e coeficientes de correlação com respectivos valores de conversão para as amostras estudadas.

Os gradientes das várias rectas são muito semelhantes, resultando em valores de energia de activação a diferentes valores de conversão muito semelhantes, o que é um indicativo da fiabilidade do método.

Na tabela 10 apresenta-se a média dos valores das energias de activação aparentes calculados para os graus de conversão de 60, 70 e 80 %, estes valores foram obtidos a partir do declive das equações representadas na tabela 9. Observa-se que o valor de energia de activação mais baixo corresponde à mistura de HDPE com 10 % de HY.



---

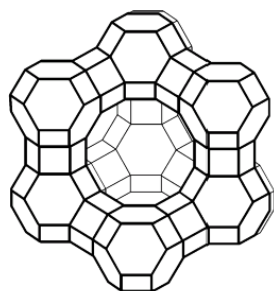
---

Amostra	1	2	3	4
<i>Energia de activação média (<math>\text{kJ mol}^{-1}</math>)</i>	127	119	105	96

**Tabela 10** – Média dos valores de energia de activação do processo de degradação do HDPE com catalisadores HY.

Pela análise dos resultados confirma-se que o catalisador HY é mais eficiente que o NaY na degradação catalítica do HDPE e o aumento da quantidade de catalisador favorece a degradação.

A análise cinética utilizando o método dinâmico de *Ozawa* permitiu estudar a degradação catalítica do HDPE com o zeólito HY. A eficiência do método foi comprovada pelos valores de energia de activação que apresentam desvios muito pequenos uns em relação aos outros. Verificou-se que a energia de activação diminui à medida que é aumentada a quantidade de zeólito na mistura com o polímero.



## CAPÍTULO 5

---

***EFEITO DA ACIDEZ DO ZEÓLITO Y NA  
DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO POLIETILENO***



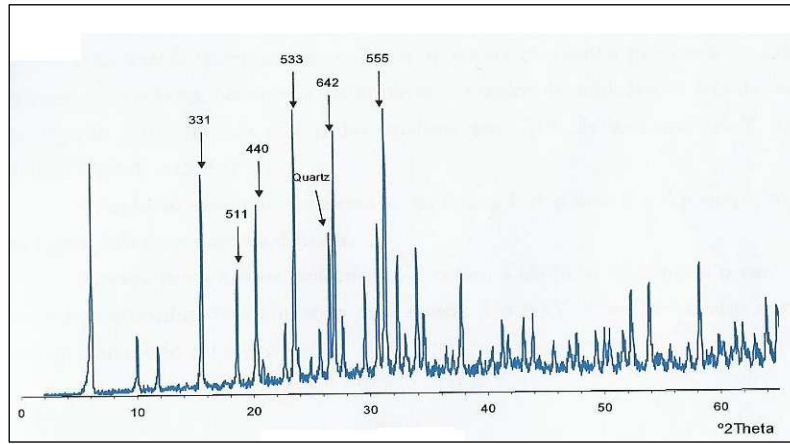
Neste capítulo, descreve-se o efeito da acidez do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno. Os estudos foram efectuados com o zeólito Y na sua forma básica (NaY) e na forma ácida (HY). Ambos os zeólitos foram submetidos ao mesmo procedimento para a permuta iónica. Após o tratamento, os novos catalisadores foram caracterizados por difracção de raios-X (DRX) e por análise química (ICP-AES).

### 5.1 – Parâmetro de malha, cristalinidade e acidez

Dois zeólitos Y com razões atómicas Si/Al semelhantes foram usados como materiais de partida, o NaY (razão Si/Al = 2,83) e o HY (razão Si/Al = 2,80) (Tabela 6 do capítulo 3). Para variar a acidez dos zeólitos de partida, o zeólito HY foi permutado com o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e o NaY com o nitrato de amónia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). As amostras obtidas após o tratamento de permuta iónica e posterior calcinação foram designadas por H(Na)Y no caso do HY e Na(H)Y no caso do NaY.

A informação estrutural, a cristalinidade relativa e os parâmetros de malha ( $a_0$ ) de ambos os zeólitos Y de partida e das amostras modificadas foram obtidas por difracção de raio-X (XRD).

Para o caso simples de uma malha cúbica, o zeólito Y pertencente à família faujasite, encontra-se uma relação linear entre o parâmetro de malha  $a_0$  e o número de átomos de Al por malha elementar ( $N_{Al}$ ). Nestes casos,  $a_0$  é calculado a partir da posição dos picos correspondentes aos índices de Miller (533), (642) e (555), utilizando o quartzo como padrão interno (método ASTM D 3942-80). A referência do quartzo no difractograma é identificada com o valor de  $2\theta$  que é igual a  $26,64582^\circ$ . Este valor é utilizado para a correcção dos valores de  $2\theta$  para os vários índices de Miller identificados. A figura 19 apresenta o difractograma obtido do zeólito NaY, assim como os índices de Miller identificados e o padrão interno, o quartzo.



**Figura 19** – Difractograma do NaY que ilustra a posição dos índices de Miller e do padrão interno utilizado, o quartzo.

O cálculo tem por base a seguinte fórmula:

$$a_0 = \left[ d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{1/2}$$

Onde,

$d_{hkl}$  – distância entre planos inter-reticulares;

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação incidente;

$\theta$  – ângulo de Bragg relativo à reflexão h, k e l;

h, k e l – índices de Miller.

No entanto várias equações, ligeiramente diferentes entre si, foram propostas para descrever a relação entre  $N_{Al}$  e  $a_0$ , mas a equação mais utilizada foi proposta por Flanigen e Breck.<sup>[27]</sup>

$$N_{Al} = 115.2(a_0 - 24,191)$$

Em que  $a_0$  é expresso em Å e o valor 24,191 corresponde ao parâmetro de malha de um zeólito faujasite (FAU) completamente silício ( $N_{Al} = 0$ ). A razão Si/Al da rede pode ser determinada a partir do valor de  $N_{Al}$  obtido na equação anterior e do número de átomos T por malha elementar: 192 no caso de um zeólito faujasite.<sup>[10]</sup> O parâmetro de

malha não depende somente de  $N_{Al}$ , mas também do catião de compensação e da presença de alumínio extra-rede.

$$(Si / Al)_{rede} = \frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}}$$

A cristalinidade relativa foi estimada por comparação com as intensidades do pico das amostras modificadas, tendo o NaY como amostra padrão (100% de cristalinidade).

A cristalinidade das amostras foram calculadas a partir da posição das intensidades de seis picos correspondentes aos índices de Miller (331), (511), (440), (533), (642) e (555) de acordo com o método ASTM D 3906-80.

O número teórico de centros ácidos ( $nA_1 \times 10^{20}$  centros/g) é determinado a partir da fórmula da célula unitária (Tabela 11) obtida pelas análises DRX e química (ICP-AES).

$$nA_1 = \frac{1}{M(g/mol)} \times n_{H^+} \times 6,023 \times 10^{23}$$

<b>Zeólito</b>	<b>Fórmula da célula unitária</b>
<b>NaY</b>	$Na_{53}Al_{53}Si_{139}O_{384}$
<b>HY</b>	$Na_{10,7}H_{27,3}Al_{38}Si_{154}O_{384}$
<b>Na(H)Y</b>	$Na_{15,3}H_{37,7}Al_{53}Si_{139}O_{384}$
<b>H(Na)Y</b>	$Na_{12,3}H_{25,7}Al_{38}Si_{154}O_{384}$

**Tabela 11** – Fórmulas das células unitárias de cada zeólito.

A tabela 12 apresenta as razões de Si/Al da rede obtidas por DRX e a total por espectroscopia de emissão de plasma (ICP-AES), a cristalinidade e o número teórico de centros ácidos das amostras.

Amostras	Si/Al total <sup>a</sup>	Si/Al rede <sup>b</sup>	Cristalinidade relativa (%)	nA <sub>1</sub> (10 <sup>20</sup> centros ácidos/g)
HY	2,80	4,05	74	14,0
H(Na)Y	2,94	4,19	81	12,5
Na(H)Y	2,89	3,09	80	16,1
NaY	2,83	2,63	100	2,8

<sup>a</sup>Determinado por ICP-AES.

<sup>b</sup>Determinado por DRX

**Tabela 12** – Análise química e estrutural dos zeólitos.

Após o tratamento de troca iônica, a razão total de Si/Al para os zeólitos modificados foi ligeiramente alterada, o que indica que não ocorreu desaluminação durante o tratamento. Contudo, para os zeólitos HY e H(Na)Y as razões de Si/Al obtidas pelas diferentes técnicas mostram diferenças importantes. A razão de Si/Al da rede é superior à total, indicando a presença de alumínio extra rede. No caso do NaY e Na(H)Y, as razões de Si/Al são muito semelhantes antes e após o tratamento de troca iônica, indicando uma distribuição uniforme das partículas no zeólito, excluindo a presença de alumínio extra-rede.

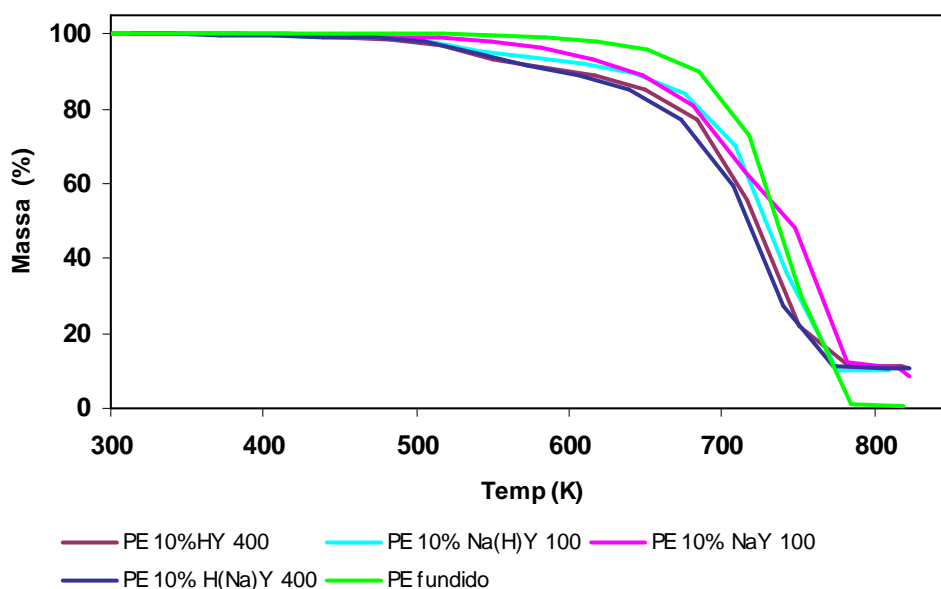
Os resultados DRX dos zeólitos de partida e modificados são muito semelhantes. Após o tratamento de troca iônica, os zeólitos modificados mantêm cerca de 80% da cristalinidade quando comparados com o respectivo zeólito padrão, NaY (tabela 12). O tratamento de troca iônica utilizado neste trabalho para os zeólitos Y de partida não modificou significativamente a estrutura do zeólito.

No entanto, este tratamento altera a acidez dos zeólitos iniciais. As diferenças entre o número de centros ácidos teóricos observadas demonstram a selectividade dos zeólitos Y de partida para a troca catiónica. A troca catiónica é mais selectiva para o próton do que para o sódio, e isto é devido a facilidade de trocar prótons:  $\text{NH}_4 > \text{Na}$  <sup>[28]</sup>

## 5.2-Efeito da acidez na degradação

A acidez aumenta para o zeólito NaY que foi sujeito ao tratamento com o nitrato de amônio, Na(H)Y. No caso do HY, o zeólito de partida perde 10% da sua acidez inicial quando uma solução de um sal de sódio é usado para transformar um zeólito do tipo protão (HY) num zeólito Y do tipo sódio, H(Na)Y. Estas modificações alteram as propriedades dos zeólitos Y e dessa forma afectam também o desempenho catalítico dos zeólitos Y finais.

Na apresentação dos resultados da degradação catalítica com os diferentes catalisadores será seguida a razão mistura/catalisador 9:1 de percentagens em massa descrito no capítulo 3 utilizado para as misturas (PE 100 %, PE 90 %:catalisador 10 %). Os ensaios dinâmicos foram efectuados à velocidade de 10°C/min. A figura 20 apresenta como exemplo, a comparação da actividade dos vários catalisadores Y com uma razão em peso 9:1 (polímero/catalisador) nas experiências de TGA para a velocidade 10°C/min.



**Figura 20** – Curvas de perda de massa, TGA dos ensaios dinâmicos.



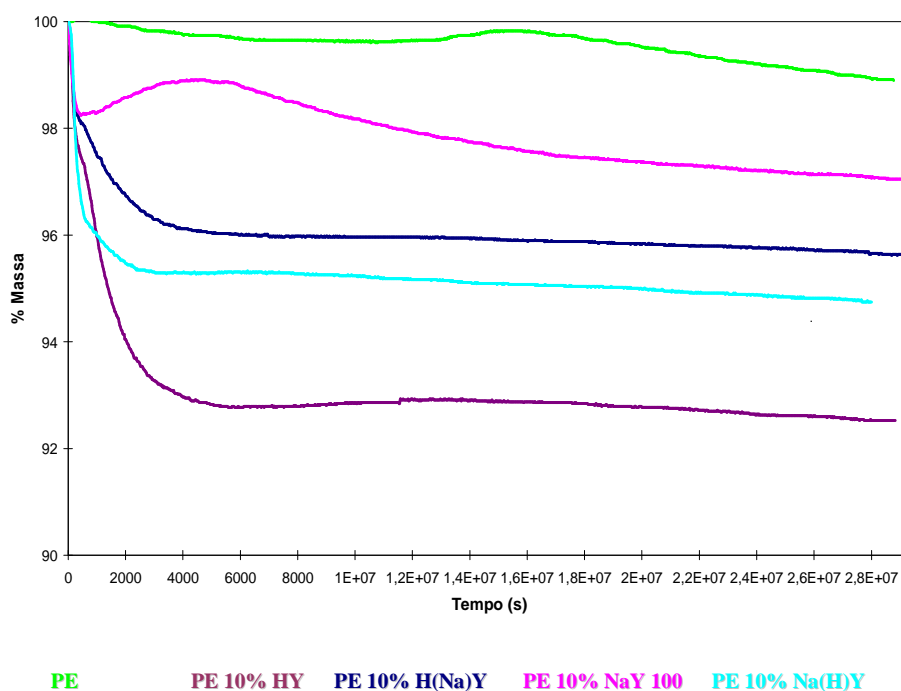
De acordo com a figura 15 observa-se que a degradação catalítica ocorre sempre a temperaturas mais baixas quando comparada com a degradação térmica (misturas sem catalisador). A temperatura onset do polietileno é superior relativamente às misturas que tem a presença de catalisadores. <sup>[29]</sup> Em todas as misturas, o catalisador que actua de forma mais significativa na redução da temperatura onset é o HY e, consequentemente é o que baixa mais a temperatura à qual se dá o início da degradação. O valor de temperatura onset mais elevado verifica-se para o NaY. Este comportamento é devido à diferença da força dos centros ácidos nos zeólitos Y iniciais (Tabela 12). Contudo, o tratamento de troca iónica nos zeólitos Y de partida modificou a temperatura onset na degradação catalítica do PE. A adição de sódio ao HY aumentou a temperatura onset, e a adição de protões ao NaY diminuiu esta temperatura. O efeito deste tratamento é mais pronunciado para o Na(H)Y devido ao aumento do número de centros ácidos que se traduz no maior número de protões (Tabela 13).

<i>Amostras</i>	<i>nH/UC<sup>a</sup></i>	<i>T onset (K)</i>
PE	----	518,7
PE + HY	27,3	370,3
PE + H(Na)Y	25,7	375,7
PE + Na(H)Y	37,7	385,1
PE + NaY	0	397,3

<sup>a</sup> Número de protões por célula unitária ocupada relativamente à fórmula de célula unitária dos zeólitos Y.

**Tabela 13** – Número de protões por célula unitária e temperaturas *onset* para as misturas polímero/zeólito.

De forma a avaliar o desempenho catalítico das amostras ao longo do tempo, foi realizado um ensaio isotérmico nas amostras com o zeólitos na proporção de 9:1 (polímero/catalisador), a 200°C durante 8 horas. A velocidade de aquecimento inicial até aos 200°C foi de 20°C/min. As isotérmicas obtidas estão apresentadas na figura 21.



**Figura 21** – Curvas de perda de massa em função do tempo de degradação para o ensaio isotérmico obtido para as amostras.

De acordo com a figura 25 observa-se que durante os primeiros cinco minutos, a perda de massa dos zeólitos Y de partida e dos zeólitos Y modificados diminui rapidamente, resultando numa degradação mais rápida do polímero. Tal como era esperado, a perda de massa para o PE é insignificante. A perda de massa é mais pronunciada para o HY e menos pronunciada para o NaY e os catalisadores modificados apresentam um comportamento intermediário. Para tempos mais elevados a perda de massa não é tão acentuada na presença dos catalisadores. Após este período de tempo (5 min.), a perda de massa do NaY diminui mais lentamente relativamente aos outros catalisadores. O HY, por sua vez, foi o catalisador mais eficiente.

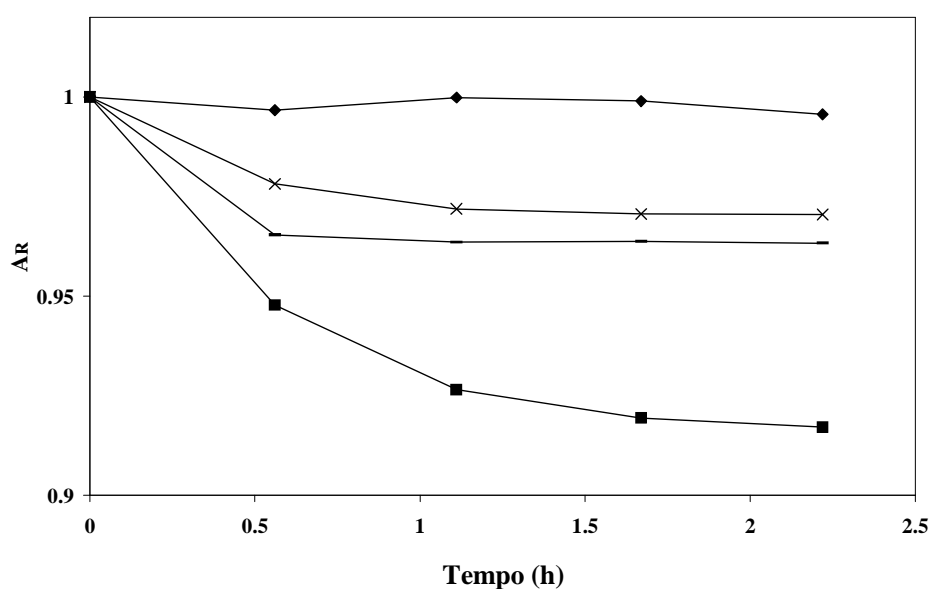
### 5.3- Actividade residual dos zeólitos

Na tabela 14 estão representados os valores da actividade inicial aos 5 min após o início da degradação, necessários para o cálculo da actividade residual <sup>[30]</sup> ( $A_R = a_t/a_0$ , onde  $a_t$  é a actividade catalítica durante o tempo de degradação  $t$  e  $a_0$  é a actividade catalítica inicial para 5 minutos após o início da degradação catalítica) e a figura 22

apresenta as curvas de actividade residual obtidas para o polímero/catalisador ao longo do tempo de degradação.

Amostra	$a_0$ (m %)
PE + NaY	98,37
PE + HY	97,62
PE + Na(H)Y	97,38
PE + H(Na)Y	98,31

**Tabela 14** – Actividade inicial  $a_0$  aos 5 min, após início da degradação.



**Figura 22** – Evolução da actividade residual ( $A_R$ ) das amostras em função do tempo de degradação: ( $\blacksquare$ )PE +HY, ( $\times$ )PE +H(Na)Y, ( $\blacklozenge$ )PE +NaY e ( $-$ )PE +Na(H)Y.

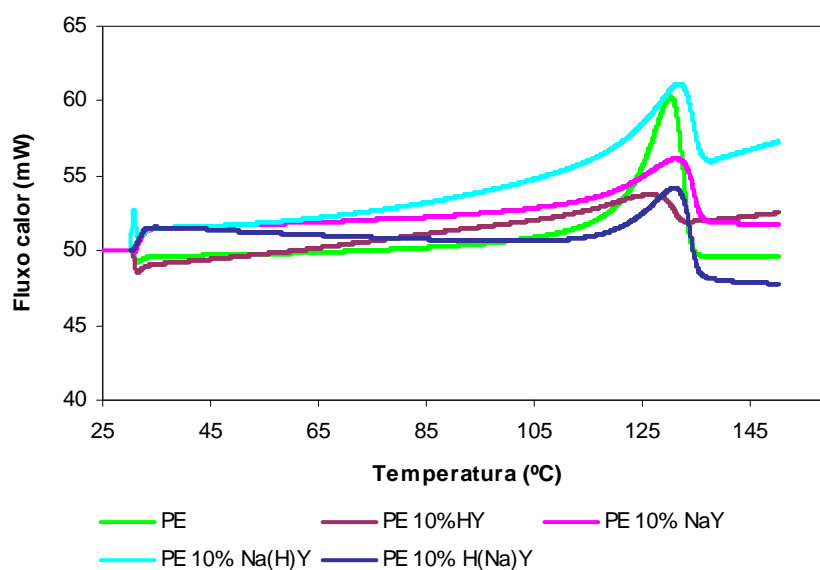
A actividade residual calculada para os zeólitos Na(H)Y e H(Na)Y apresentam um comportamento intermédio relativamente aos zeólitos Y de partida e permanece praticamente constante ao longo da degradação do PE. O mesmo comportamento é observado para o zeólito NaY. Em relação ao HY a desactivação é evidente logo nas

primeiras horas de degradação. As diferenças na actividade de craqueamento nos zeólitos Y podem ser explicada pelas diferenças de acidez.

A desactivação acentuada observada no HY é devido ao bloqueamento da estrutura por fragmentos resultantes da degradação catalítica. O polímero linear (PE) ao ter acesso aos primeiros centros ácidos que estão mais próximos da superfície ou mesmo nela, é craqueado devido aos centros de ácidos de Bronsted e os fragmentos resultantes bloqueiam o acesso aos centros activos no interior da estrutura. Os fragmentos que tiverem tamanho inferior aos poros terão acesso aos centros ácidos localizados nas supercavidades. Estas cavidades que têm dimensões de 13 Å permitem que os fragmentos reajam entre si e produzam poliaromáticos (coque) que não podem sair do catalisador devido ao bloqueamento externo. O tratamento de troca iónica com sódio no zeólito HY diminuiu a densidade dos centros ácidos, tendo um efeito positivo na desactivação.

#### 5.4- Influência da acidez na temperatura de fusão e cristalinidade

Os resíduos obtidos após o ensaio isotérmico de TGA apresentado na figura 16, foram analisados por DSC de forma a determinar o efeito dos zeólitos na cristalinidade do polímero. O comportamento térmico do PE e do PE com zeólitos está ilustrado na figura 23.



**Figura 23** – Curvas de DSC das amostras fundidas.

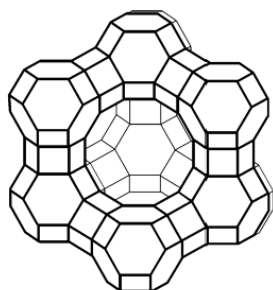
Verifica-se que as temperaturas de fusão diminuem com a presença de zeólito, sendo esta diminuição mais pronunciada no caso do HY, o qual possui maior acidez. A tabela 15 apresenta para as amostras de polímero/zeólito estudadas, o calor de fusão e o grau de cristalinidade do polímero obtidos através do DSC.

<i>Amostras</i>	$\Delta H_f(\text{J/g})$	$\chi (\%)^a$
<i>PE</i>	161,6	58,3
<i>PE + HY</i>	91,8	33,1
<i>PE + H(Na)Y</i>	123,9	44,1
<i>PE + Na(H)Y</i>	118,5	42,8
<i>PE + NaY</i>	91,7	33,1

<sup>a</sup> O grau de cristalinidade foi calculado considerando que a entalpia de fusão teórica ( $\Delta H_f$ ) do polietileno era 277.1 Jg<sup>-1</sup>.

**Tabela 15** – Resultados de DSC para as amostras de polímero/zeólito.

Observa-se que o calor de fusão diminui quando se adiciona zeólito, e que a elevada acidez dos zeólitos provoca a diminuição do grau de cristalinidade do polímero. Provavelmente as partículas de zeólito dispersas no polímero podem não actuar como agentes de nucleação, diminuindo assim o grau de cristalinidade das amostras de polímero. <sup>[31]</sup> As diferenças observadas podem ser atribuídas à diversidade dos produtos obtidos após a degradação catalítica do PE devido à presença dos zeólitos.



## CAPÍTULO 6

---

***EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEOR EM ALUMÍNIO  
NO ZEÓLITO Y NA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO  
POLIETILENO***



Neste capítulo, descreve-se o efeito da variação do teor em alumínio do zeólito Y na degradação catalítica do polietileno. Os estudos foram efectuados com amostras comerciais de zeólitos Y, um zeólito Y ultra-estável (USY) e três zeólitos Y desaluminados (HY(4), (HY(12) e HY(20)). A desaluminação nos zeólitos promove modificações na estrutura porosa, as quais podem melhorar propriedades interessantes, tais como, estabilidade térmica e hidrotérmica, actividade catalítica, resistência ao envelhecimento e pouca produção de coque.

### 6.1- Morfologia e composição química dos zeólitos

Foram estudados quatro zeólitos Y comerciais, fornecidos pela Zeolyst International, com diferentes razões de Si/Al que apresentavam uma área específica de 730-900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os zeólitos Y com diferentes teores em alumínio, antes da sua utilização, foram submetidos ao mesmo tratamento de calcinação descrito no capítulo 3. Os zeólitos Y foram caracterizados por difracção de raios-X (DRX) e por análise química (ICP-AES).

A análise por difracção de raios-X (XRD) foi utilizada para fornecer a informação estrutural dos diferentes zeólitos Y. A razão Si/Al da estrutura foi obtida a partir dos parâmetros da célula unitária, calculados a partir da equação de *Breck e Flanigen* e a razão Si/Al total foi determinada por espectroscopia de emissão atómica com fonte de plasma (ICP-AES). A tabela 16 apresenta o nome comercial dos zeólitos, as razões de Si/Al da rede obtidas por DRX e a total por espectroscopia de emissão de plasma (ICP-AES), o número de alumínios extra rede (EFAL), a cristalinidade relativa e o número teórico de centros ácidos das amostras.



Zeólitos	Nome comercial	Si/Al total <sup>a</sup>	Si/Al rede <sup>b</sup>	EFAL <sup>a</sup>	Cristalinidade relativa (%) <sup>b</sup>	$nA_1 \times 10^{20}$ (centros.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
USY	CBV 500	3,0	3,9	11	80	20,5
HY(4)	CBV 400	2,8	4,1	17	77	14
HY(12)	CBV 712	4,7	9,7	19	68	8,6
HY(20)	CBV 720	13,0	16,6	3	63	5,5

<sup>a</sup>Determinado por ICP-AES.

<sup>b</sup>Determinado por DRX

**Tabela 16** – Características dos zeólitos.

De acordo com a tabela 16 verifica-se que a razão Si/Al da rede é superior à razão Si/Al total, indicando a presença de alumínio extra-rede (EFAL). As espécies EFAL são formadas durante a preparação das amostras e no processo de desaluminação dos zeólitos Y e podem contribuir para a desactivação rápida dos zeólitos. Supõe-se que todos os átomos de Si se situam na rede, que os átomos de Al podem estar na rede ou fora da rede (extra framework aluminum, EFAL) e que todos os catiões se encontram em posição de permuta. <sup>[10]</sup> O zeólito HY(12) é o que apresenta o maior número de EFAL e o zeólito mais desaluminado, HY(20) o menor número. No entanto, o processo de desaluminação dos zeólitos Y afecta a sua cristalinidade, verifica-se uma perda de 30% de cristalinidade para os três zeólitos Y desaluminados, quando comparado com o respectivo zeólito de referência, NaY (100 % cristalino). O zeólito Y ultra-estável (USY) manteve cerca de 80% da cristalinidade. A desaluminação altera também a acidez dos zeólitos. As diferenças no número teórico de centros ácidos reflectem a diminuição dos centros activos. Este número teórico de centro ácidos está relacionado com o número de prótons presentes no zeólito. O número máximo de centros protónicos é igual ao número de átomos de alumínio (tetraédricos) da rede. A correlação entre a actividade e

o número de centros protónicos não é, no entanto, linear, depende da força e da densidade dos centros protónicos (quanto maior for a razão Si/Al da estrutura, mais baixa será a densidade dos centros ácidos e maior será a força ácida).<sup>[10]</sup> Embora o HY(20) apresente um baixo número teórico de centros ácidos, provavelmente a sua força ácida é devido ao isolamento dos centros ácidos de Brönsted, responsáveis pela catálise.<sup>[13,14]</sup>

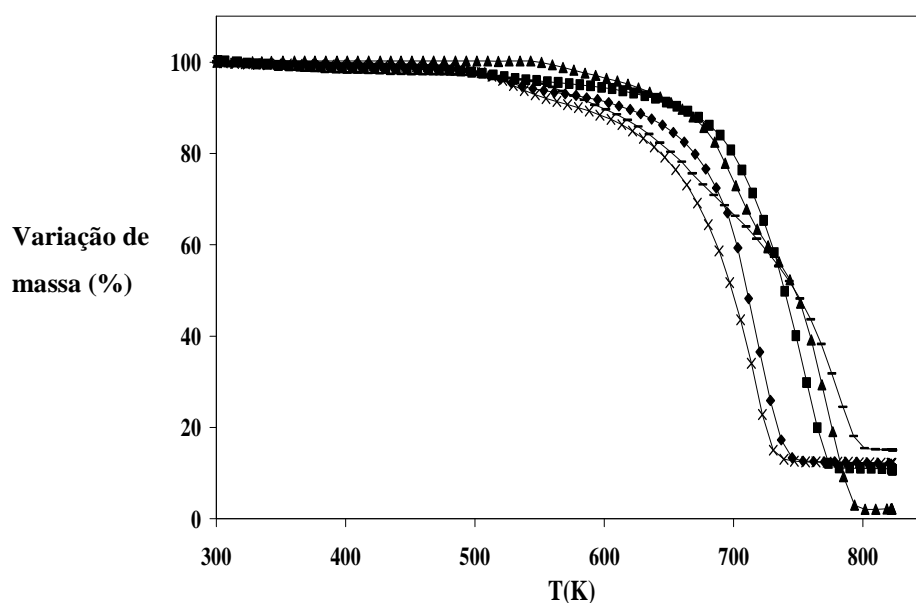
A fórmula da malha elementar pode deduzir-se facilmente a partir da composição química (análise ICP-AES) do zeólito e da razão Si/Al da rede. A tabela 17 apresenta a fórmula da célula unitária obtida pela difracção de raios-X (DRX) e por análise química (ICP-AES).

<b>Zeólitos</b>	<b><i>Fórmula da célula unitária</i></b>
USY	$H_{39,3}Na_{0,7}Al_{40}Si_{153}O_{384}$
HY(4)	$H_{27,3}Na_{10,7}Al_{38}Si_{154}O_{384}$
HY(12)	$H_{16,5}Na_{1,5}Al_{18}Si_{174}O_{384}$
HY(20)	$H_{10,6}Na_{0,3}Al_{11}Si_{181}O_{384}$

**Tabela 17** – Fórmula da célula unitária dos zeólitos, determinada por difracção de raios-X (DRX) e por análise química (ICP-AES).

## 6.2- Estudo da estabilidade térmica das misturas polímero/zeólito

Na apresentação dos resultados da degradação catalítica com os diferentes zeólitos Y foi utilizada a mesma razão mistura/catalisador 9:1 de percentagens em massa descrito no capítulo 3 (PE 100 %, PE 90 %:catalisador 10 %). A figura 24 apresenta como exemplo, a comparação da actividade dos vários catalisadores Y com uma razão em peso 9:1 (polímero/catalisador) nas experiências de TGA, para uma velocidade de varrimento de 5 K min<sup>-1</sup>.



**Figura 24** – Curvas de perda de massa de TGA do ensaio dinâmico a  $5 \text{ K min}^{-1}$  para as amostras: ( $\blacktriangle$ ) PE, ( $\blacksquare$ ) PE + USY, ( $-$ ) PE + HY(4), ( $\blacklozenge$ ) PE + HY(12) e ( $\times$ ) PE + HY(20).

De acordo com a figura 23 observa-se que a degradação catalítica ocorre sempre a temperaturas mais baixas quando comparada com a degradação térmica do polímero. A tabela 18 apresenta as temperaturas onset determinadas para as amostras.

<i>Amostras</i>	<i>Temperatura onset (K)</i>
<i>PE</i>	715,0
<i>PE + USY</i>	696,4
<i>PE + HY(4)</i>	665,2
<i>PE + HY(12)</i>	677,0
<i>PE + HY(20)</i>	664,5

**Tabela 18** – Temperaturas *onset* para as diversas amostras.

A temperatura *onset* do polietileno é superior ao das misturas que têm a presença de catalisadores e esta diminuiu na presença de todos os zeólitos Y. Em todas as misturas, o catalisador que actua de forma mais significativa na redução da temperatura *onset* é o HY(20) e, conseqüentemente é o que baixa mais a temperatura à qual se dá o início da degradação. O valor de temperatura *onset* mais elevado verifica-se para o USY. Este comportamento provavelmente é devido à redução do número de centros ácidos após o processo de desaluminação dos zeólitos Y. Contudo, a diminuição de alumínio próximos origina ácidos de Bronsted extremamente fortes devido ao seu isolamento.<sup>[29]</sup>

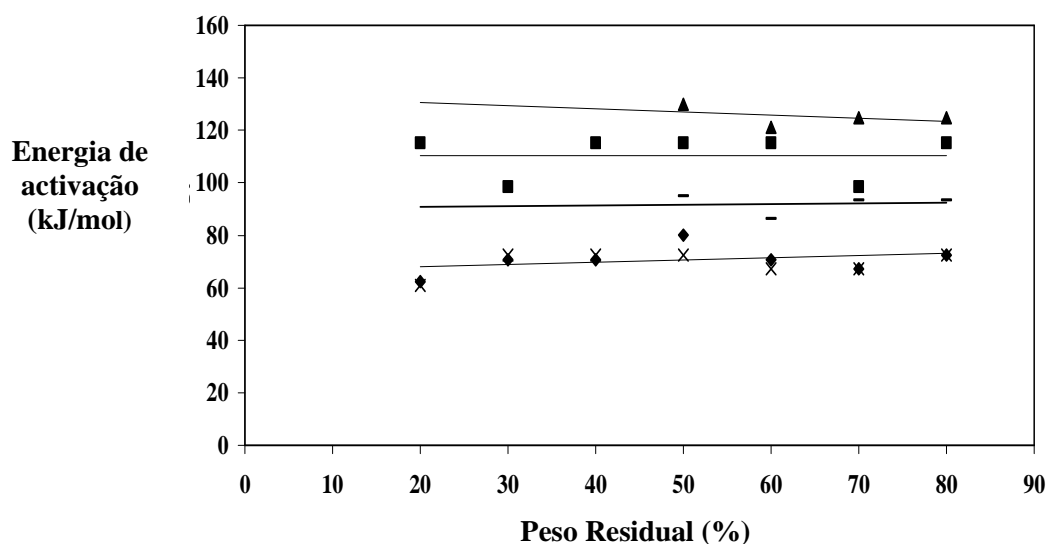
As energias de activação das amostras foram calculadas pelo método de *Ozawa*<sup>[10]</sup> usando diferentes velocidades de aquecimento: 5, 10 e 20 °C m<sup>-1</sup>. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito no capítulo 4, uma vez que este método tem a vantagem de permitir calcular as energias de activação independentemente da ordem de reacção.<sup>[22]</sup> Além disso, permite através do cálculo das energias de activação a comparação da eficiência dos catalisadores.<sup>[20]</sup> No cálculo da energia de activação, pelo método de *Ozawa* foram escolhidos os graus de conversão de 20 % a 80 %. O gráfico do logaritmo da velocidade de aquecimento em função do inverso da temperatura determinada, permite obter uma linha de tendência, a partir da qual é possível determinar os valores de energia de activação, os quais são proporcionais ao declive. Os declives das várias rectas foram bastante semelhantes o que resulta em valores de energia de activação bastante próximos para as várias massas residuais, o que pode ser considerado como uma indicação da coerência do método.<sup>[32,33]</sup>

A tabela 19 apresenta as equações das rectas e coeficientes de correlação com respectivos valores de conversão para as amostras estudadas.

Amostra	Grau de conversão (%)	Equação da recta	R
PE	60	$y = -11749x + 17,721$	0,9921
	70	$Y = -13020x + 18,739$	0,9984
	80	$y = -13850x + 19,437$	0,9991
PE+HY (4)	60	$y = -11000x + 15,73$	0,7301
	70	$y = -11581x + 16,246$	0,8401
	80	$y = -11581x + 16,014$	0,8401
PE + HY (12)	20	$y = -7500x + 12,475$	1
	30	$y = -8513,5x + 13,714$	0,9966
	40	$y = -8513,5x + 13,401$	0,9966
	50	$y = -9642,9x + 14,918$	0,9820
	60	$y = -8513,5x + 13,146$	0,9966
	70	$y = -8076,9x + 12,388$	0,9707
	80	$y = -8709,7x + 13,165$	0,9333
PE + HY (20)	20	$y = -6931x + 12,1$	0,8258
	30	$y = -8457,8x + 13,964$	0,8524
	40	$y = -8457,8x + 13,626$	0,8524
	50	$y = -9000x + 14,23$	0,9125
	60	$y = -8076,9x + 12,676$	0,9112
	70	$y = -8076,9x + 12,514$	0,9112
	80	$y = -9000x + 13,69$	0,9125
PE + USY	20	$y = -13846x + 21,031$	0,9608
	30	$y = -11842x + 17,658$	0,9934
	40	$y = -13846x + 20,2$	0,9608
	50	$y = -13846x + 19,923$	0,9608
	60	$y = -13846x + 19,785$	0,9608
	70	$y = -11842x + 16,908$	0,9934
	80	$y = -13846x + 19,369$	0,9608

**Tabela 19** – Equações das rectas e coeficientes de correlação com respectivos valores de conversão para as amostras estudadas.

A figura 25 representa graficamente os valores de energia de activação aparente em função da massa residual para os zeólitos Y estudados.



**Figura 25** – Energia de activação versus fracção de massa residual para a degradação do polímero com os catalisadores zeolíticos: (▲) PE, (■) PE + USY, (-) PE + HY(4), (◆) PE + HY(12) e (×) PE + HY(20).

Para o PE observa-se uma tendência para a diminuição da energia de activação com o aumento da fracção da massa residual. Este comportamento é análogo ao observado na literatura e é devido à influência da massa e o fenómeno de transferência de calor nestes processos.<sup>[34-36]</sup>

Na tabela 20 apresenta-se a média dos valores das energias de activação aparentes calculados para os graus de conversão de 20 a 80 %, estes valores foram obtidos a partir do declive das equações representadas na tabela 19. Em todos os casos, a presença dos zeólitos Y nas misturas provoca a diminuição da energia de activação, o que explica os pontos de inflexão para temperaturas mais baixas.<sup>[37]</sup>

---



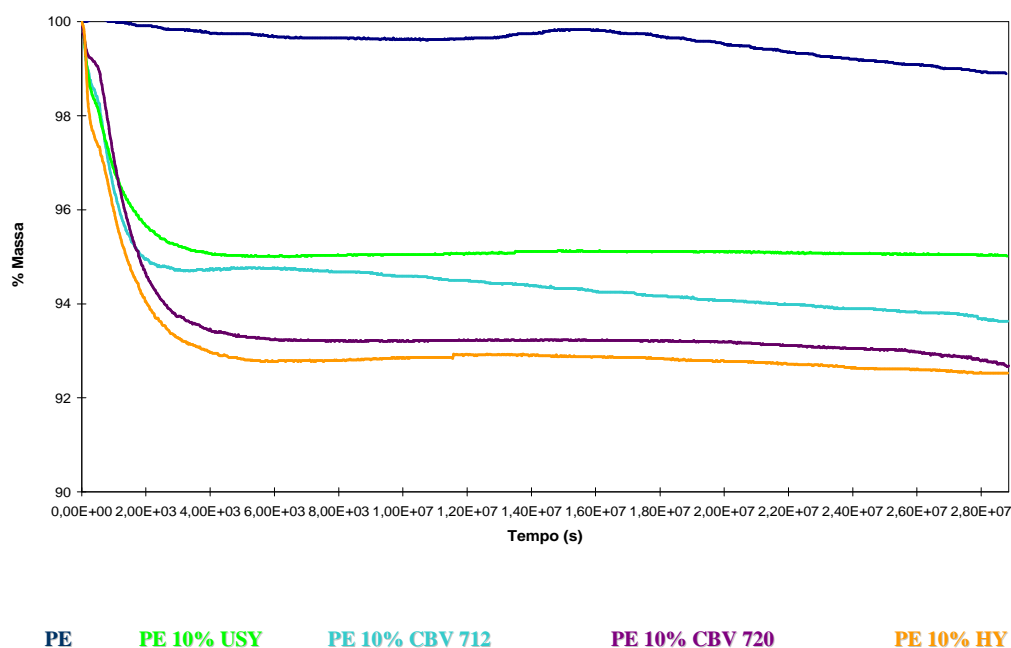
---

<i>Amostra</i>	<i>Energia de Activação (kJ mol<sup>-1</sup>)</i>
PE	131,2
PE + USY	110,0
PE + HY(4)	100,0
PE + HY(12)	71,0
PE + HY(20)	69,2

**Tabela 20** – Valores médios da energia de activação.

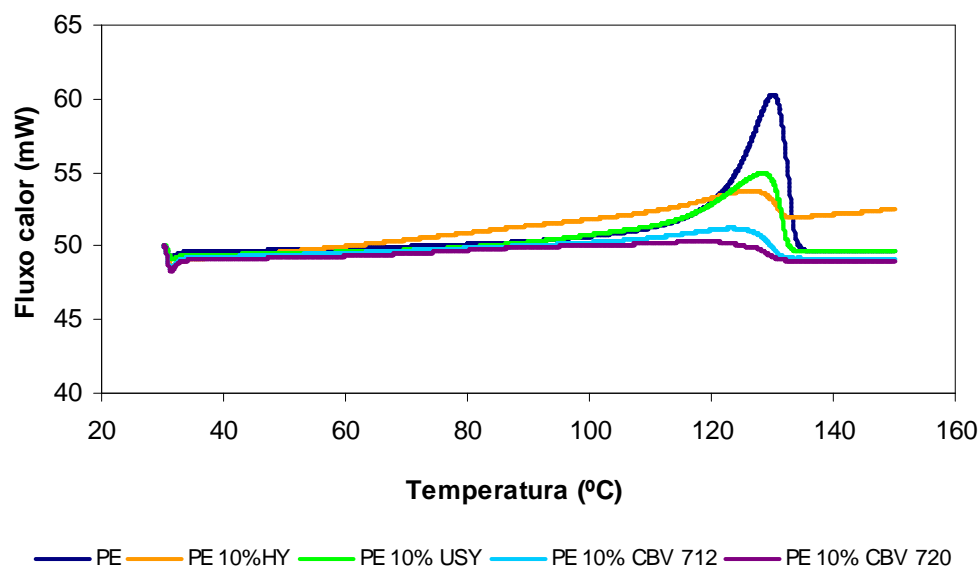
Tal como esperado, o zeólito Y ultra-estável (USY) reduz significativamente a energia de activação durante o processo térmico devido às suas propriedades catalíticas. A desaluminação dos zeólitos reduz ainda mais a energia de activação, resultando numa degradação mais rápida do polímero. Para estes zeólitos desaluminados, a diminuição de  $\text{Al}^{3+}$  traduz-se num aumento da força dos centros ácidos de Bronsted residuais, por causa do seu isolamento. <sup>[13]</sup> Estes centros ácidos são mais efectivos para o craqueamento das cadeias lineares do polímero.

De modo a determinar a cristalinidade do polímero na presença dos zeólitos Y, efectuou-se um ensaio térmico de TGA nas mesmas condições descritas no capítulo 5, a 200 °C durante oito horas. As isotérmicas obtidas estão representadas na figura 26.



**Figura 26** – Curvas de perda de massa em função do tempo de degradação para o ensaio isotérmico obtido para as amostras.

A figura 27 apresenta as curvas de DSC obtidas para as amostras polímero/zeólito estudados neste trabalho. Em todos os casos, observa-se uma diminuição da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) com a adição de zeólito e como consequência, o grau de cristalinidade também diminuiu.



**Figura 27** – Curvas de DSC das amostras fundidas.

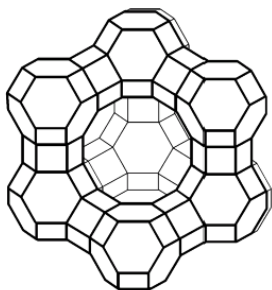


A tabela 21 apresenta os valores de entalpia de fusão e a cristalinidade das amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	$\Delta H (J g^{-1})$	$\chi (\%)*$
PE	161,6	58,3
PE + USY	139,0	50,2
PE + HY(4)	91,8	33,1
PE + HY(12)	101,7	36,7
PE + HY(20)	94,6	34,1

O grau de cristalinidade foi calculado considerando que, para o polietileno, o calor de fusão teórico ( $\Delta H_f$ ) era  $277.1 J g^{-1}$

**Tabela 21** – Valores de entalpia de fusão e cristalinidade das amostras.



## CAPÍTULO 7



Neste capítulo apresentam-se as conclusões finais mais significativas do trabalho efectuado.

A análise termogravimétrica é uma excelente ferramenta para estudar e comparar materiais na degradação catalítica de polímeros. Através desta análise foram estudados diferentes zeólitos da família faujasite na degradação catalítica do PE.

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram retirar algumas conclusões importantes na degradação catalítica do polietileno (PE). A adição de zeólitos ao polímero promove a degradação catalítica do mesmo, visto que esta ocorre a temperaturas mais baixas em relação à degradação térmica.

As conclusões serão apresentadas de acordo com cada capítulo.

### ***7.1- Influência do tipo e da percentagem de zeólito na degradação catalítica do polietileno***

Os resultados obtidos nesta parte do trabalho mostraram que a temperatura de degradação do polímero depende fortemente da actividade catalítica dos zeólitos. O zeólito HY foi identificado como o zeólito mais activo devido à sua forte acidez. Os resultados mostraram também que a energia de activação diminui com o aumento da quantidade de massa de zeólito adicionada.

### ***7.2- Efeito da acidez dos zeólitos Y na degradação catalítica do polietileno***

Os zeólitos Y iniciais (NaY e HY) apresentam diferentes actividades catalíticas. A reacção de degradação com o HY foi mais rápida do que com NaY, devido à presença de centros activos ácidos os quais levam a um grande aumento da acidez na estrutura zeolítica. Além disso, os tratamentos de troca iónica nos zeólitos Y iniciais, (Na(H)Y e H(Na)Y), promovem também a degradação catalítica do polímero. Analisando os resultados obtidos para as misturas, obteve-se a seguinte ordem de eficiência em termos de abaixamento da temperatura *onset*:

$$\text{HY} < \text{H(Na)Y} < \text{Na(H)Y} < \text{NaY} < \text{PE}$$

---

### 7.3-Avaliação do efeito de zeólitos Y desaluminados utilizando análise térmica

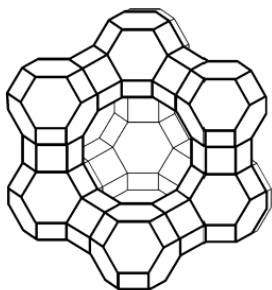
Na avaliação do efeito de diferentes teores em silício no zeólito Y na degradação do polietileno utilizou-se vários zeólitos: o zeólito Y ultra estável (USY) e três zeólitos Y desaluminados (HY(4), HY(12) e HY(20)). De entre os vários zeólitos Y, verificou-se que os mais desaluminados, portanto com maior teor em silício, foram os mais eficientes na degradação catalítica do PE.

Comparando os catalisadores estudados verificou-se que todos baixam a temperatura à qual se dá o início a degradação, sendo mais pronunciado para o HY(20).

As energias de activação aparentes para a degradação catalítica do PE, calculadas a partir do modelo matemático de *Ozawa* descrito neste trabalho, apresentaram o seguinte comportamento:

$$\text{HY(20)} < \text{HY(12)} < \text{HY(4)} < \text{USY} < \text{PE}$$

Estas diferenças devem-se à acidez diferente dos catalisadores estudados. A desaluminação dos zeólitos reduz a energia de activação, resultando numa degradação mais rápida do polímero. Para estes zeólitos desaluminados, a diminuição de  $\text{Al}^{3+}$  traduz-se num aumento da força dos centros ácidos de Bronsted residuais, por causa do seu isolamento. Estes centros ácidos são os responsáveis pela catálise e portanto mais efectivos para o craqueamento das cadeias lineares do polímero.



---

## ***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

- [1] S.H. Hamid, *Handbook of Polymer Degradation - Second Edition*, Revised and Expanded. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] E.Y. Hwang, J.R. Kim, J.K. Choi, H.C. Woo, D.W. Park. Performance of acid treated natural zeolite in catalytic degradation of polypropylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 62 (2002) 351.
- [3] J.A. Conesa, R. Font, A. Marcilla, A.N. Garcia. Pyrolysis of polyethylene in a fluidised reactor, *Energy and Fuels* 8 (1994) 1238.
- [4] A.A. Garforth, Y.H. Lin, P.N. Sharratt, J. Dwyer, Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor, *Appl. Catal. A: General* 169 (1998) 331.
- [5] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer. Catalytic degradation of high density polyethylene on an ultrastable Y zeolite. nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, temperature effects, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1203.
- [6] G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer. Catalytic degradation of high density polyethylene over different zeolitic structures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1198.
- [7] M. S. Liberal, *Estudo da Degradação Termo-Oxidativa do Poli (Etileno Tereftalato)*, Universidade do Minho, Braga, 1999, Tese de Mestrado.
- [8] De Paoli, Marco-Aurelio, “Estabilização e degradação de polímeros”, Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas, 2004;
- [9] D. Decroocq, R. Bulle, S. Chatila, J. P. Jacquin, *Le Craquage Catalytique des Coupes Lourdes*, Paris: Société des Editions Technip, 1978, p37-41.
- [10] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Zeólitos – Um Nanomundo ao Serviço da catálise*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
-

- [11] R. I. S. P. Ferreira, *Complexos de Metais Imobilizados em Alumino-Silicatos Porosos – Caracterização e Aplicações em catálise*, Porto: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2002, p1-5. Tese de Doutoramento.
- [12] A. C. Atualpa Braga; Nelson H. Morgon, Descrições estruturais cristalinas de zeólitos” *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.
- [13] A. Corma, Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, *Chem Rev* 95 (1995) 559.
- [14] R. A. Van Santen, G.J. Kramer. Reactivity theory of zeolitic Brønsted acid sites, *Chem Rev* 95 (1995) 637.
- [15] J. L. Figueiredo, F. R. Ramôa, *Catálise Heterogénea*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [16] A. W. Birley, R. J. Heath, *Plastics Materials Properties and Applications*, 2<sup>a</sup> edition, New York: Blackie USA: Chapmanad Hall, 1988.
- [17] J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham, *Vogel’s Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4<sup>a</sup> edition, London and New York: Longman, 1978, p 849, 852, 853.
- [18] M. G. L. Botelho, *Degradação Térmica do Poli (cloreto de vinilo)*, Braga: Universidade do Minho, 1995, provas de aptidão pedagógica e capacidade científica.
- [19] F. Costa, *Imobilização de Complexos de Coordenação em Aluminossilicatos Porosos*, Braga: Universidade do Minho, 2006, Tese de Mestrado.
- [20] K. Gobin, G. Manos, *Polymer Degradation and Stability*. 2004; 86: 225-231.
- [21] J. Maia, *Apontamentos de Processamento e Qualidade de Matérias Plásticas*, Guimarães: Universidade do Minho, 2003.
-



- [22] T. Ozawa, *Bull Chem Soc Jpn.* 1965; 38: 1881.
- [23] A. Jiménez, V. Berenguer, J. López, A. Sánchez, Thermal degradation study of poly(vinyl chloride): kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polymer Science*, 50 (1993) 1565-1573.
- [24] H. Chen, N. Liu, L. Shu (2005). "Error of kinetic parameters for one type of integral method for thermogravimetric measurements". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, p. 132-135.
- [25] S. Liu, H. Ye, Y. Zhou, J. He, Z. Jiang, J. Zhao, X. Huang (2006). "Study on flame-retardant mechanism of polycarbonate containing sulfonate-silsesquioxane-fluoro retardants by TGA and FTIR". *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, p. 1808-1814.
- [26] K. Gobin, G. Manos, *Polymer Degradation and Stability*. 2004; 83: 267.
- [27] Breck DW, Flanigen EM. *Molecular Sieves*. London: Society of Chemical Industry, 1968 p. 47.
- [28] Cejka J, Van Bekkum H. (Eds.), Dyer A. *Zeolites and ordered mesoporous materials: Progress and prospects. Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2005; 157: 181.
- [29] E.L. Charsley, S.B. Warrington. *Thermal Analysis- Techniques & Applications*. The Royal Society of Chemistry, 1992.
- [30] M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal Today*. 1997; 36 (4): 477.
- [31] Xia X, Xie C, Cai S. Non-isothermal crystallization behaviour of low-density polyethylene/copper nanocomposites. *Thermochimica Acta* 2005;427:129-35.

- [32] K. Gobin, G. Manos. Polymer degradation to fuels over microporous catalysts as a novel tertiary plastic recycling method. *Polym Degrad Stab*, 83 (2004) 267.
- [33] K. Gobin, G. Manos. Thermogravimetric study of polymer catalytic degradation over microporous materials. *Polym Degrad Stab*, 86 (2004) 225.
- [34] P. Budrugaec. Thermal degradation of glass reinforced epoxy resin and polychloroprene rubber: the correlation of kinetic parameters of isothermal accelerated aging with those obtained from non-isothermal data. *Polym Degrad Stab.*, 74 (2001) 125;
- [35] P. Budrugaec, E. Segal. Some methodological problems concerning non-isothermal kinetic analysis of heterogeneous solid gas reactions. *Int Journal Chem Kinet*, 33 (2001) 564;
- [36] P. Budrugaec, E. Segal. On the non linear isoconversional procedures to evaluate the activation energy of non-isothermal reactions in solids. *Int Journal Chem Kinet*, 36 (2004) 87].
- [37] J. Schirmer, J.S. Kim, E. Klemm. Catalytic degradation of polyethylene using thermal gravimetric analysis and a cycled-spheres-reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* 60 (2001) 205 and references there in.

## Webgrafia

- [I] [www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases) - Novembro 2008
- [II] <http://pslc.ws/macrog//dsc.htm> - Novembro 2008
- [III] [http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m\\_s03.html](http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html) - Abril 2009
- [IV] <http://sweet.ua.pt/~f2064/T4.doc> - Maio 2009